Über die Darstellung von reinem, wasserfreiem Rhodanwasserstoff.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von

Ulrich Rück

aus Nürnberg.

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Juli 1911.

Erlangen.
K. B. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.
1911.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Inhalt.

Seite

Einleitung 1

Literatur 2

I. Rhodanwasserstoff aus Rhodankalium, Phosphorpentoxyd und konzentrierter Schwefelsäure: Untersuchungen über die Methode Rosenheim und Levy (hierzu Tafel I).

A. Versuche früherer Autoren, Nachprüfung der Methode Rosenheim-Levy 9

B. Versuche zur Verbesserung der Ausbeute durch die neue Apparatur 10

C. Versuche unter veränderten Reaktionsbedingungen 17

D. Endergebnis 20

II. Rhodanwasserstoff aus Bariumrhodanid und Schwefelsäure . . 21

A. Orientierende Versuche über das Verhalten von Schwefelsäure verschiedener Konzentration zu Bariumrhodanid 22

B. Darstellung von Rhodanwasserstoff aus verdünnter Schwefelsäure 1 : 3 und festem Bariumrhodanid 25

III. Rhodanwasserstoff aus Kaliumbisulfat und Rhodaniden.

A. Qualitative Versuche über die Reaktion von festem Kaliumbisulfat mit festen Rhodaniden 27

B. Darstellung gasförmigen Rhodanwasserstoffs (hierzu Tafel II) 30

C. Voruntersuchungen zur Darstellung von festem Rhodanwasserstoff 38

D. Darstellung festen wasserfreien Rhodanwasserstoffs (hierzu Tafel III) 49

E. Eigenschaften von Rhodanwasserstoff 61

Ergebnisse 70

Von Rhodanwasserstoff sind zahlreiche Salze dargestellt worden. Sie zeigen besonders in ihren Löslichkeitsverhältnissen und Komplextypen vielfach Ähnlichkeiten mit den Salzen der Halogenwasserstoffsäuren, auch der Blausäure; in dieser Hinsicht also sind die Eigenschaften der Rhodanwasserstoffsäure genau bekannt. Mangelhaft ist unsere Kenntnis jedoch noch über den freien Rhodanwasserstoff. Der Grund hierfür mag darin liegen, daß bis vor kurzem keine Methode existierte, nach welcher Rhodanwasserstoff rein und wasserfrei dargestellt werden konnte. Die Ausarbeitung einer neuen Darstellungsmethode in vorliegender Arbeit soll ermöglichen, reinen wasserfreien Rhodanwasserstoff sicher zugänglich zu machen.

Literatur.

Versuche zur Darstellung von Rhodanwasserstofflösungen::

Vogel und Soemmering[1]) destillierten mit Schwefelsäure angesäuerte Rhodankaliumlösungen. In geringer Ausbeute erhielten sie ein mit Schwefelwasserstoff, Kohlendisulfid und Cyanwasserstoff verunreinigtes Präparat.

Voelckel[2]) wies nach, daß beim Destillieren angesäuerter Lösungen von Rhodankalium nur stark verunreinigte Lösungen von Rhodanwasserstoff zu erhalten sind.

W. Clasen[3]) destillierte ein äquimolekulares Gemenge von Rhodankalium und verdünnter Schwefelsäure. Das Destillat war mit Kohlendisulfid, Schwefelwasserstoff und Schwefel verunreinigt. Beim Stehen an der Luft verdampfte die Hauptmenge der flüchtigen Verunreinigungen. Die zurückbleibende Säurelösung war farblos, geruchlos und hatte bei 10° 1,0013 spez. Gewicht.

Hermes[4]) konstatierte die gleichen Tatsachen, wie die früheren Autoren. Er stellte Lösungen von Rhodanwasserstoff her durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in wässerige Suspensionen von Quecksilberrhodanid. Den gelösten Schwefelwasserstoff entfernte er durch vorsichtigen Zusatz gleichfalls in Wasser fein suspendierten Quecksilberrhodanids. Das Filtrat hatte bei 17° ein spez. Gewicht 1,04 und enthielt 12,7 % Rhodanwasserstoff. Diese ähnlich scharf wie Essigsäure riechende Lösung färbte sich schon nach wenigen Tagen unter Bildung von Xanthanwasserstoff gelb; eine 5%ige Lösung hielt sich dagegen monatelang.

---

[1]) Schweigg. Journ. 1818, 15.

[2]) Pogg. Ann. 1843, 58, 138.

[3]) Journ. für prakt. Chem. 1865, 96, 349.

[4]) Journ. für prakt. Chem. 1866, 97, 465 und Zeitschr. f. Chem. 1866, (9), 2, 417.

Zimmermann[5]) zersetzte in Wasser aufgeschwemmtes Bleirhodanid mit Schwefelwasserstoff, dessen Überschuß er durch einen Luftstrom aus dem Präparat entfernte.

P. Klason[6]) fand, daß Quecksilberrhodanid durch Fällung niemals rein erhalten wird, sondern bei dieser Darstellungsweise immer Säureanteile des ursprünglichen Ausgangsmateriales in Form von Beimengung oder als Doppelsalz enthält. Daher waren alle früher auf diesem Wege dargestellten Präparate von Rhodanwasserstoff mit anderen Säuren verunreinigt. Rein kann Quecksilberrhodanid nur aus Oxyd und Rhodanwasserstofflösung erhalten werden. Er empfahl als beste Darstellungsmethode einer Rhodanwasserstofflösung Vakuumdestillation angesäuerter Rhodanidlösungen. Unter 40 mm Druck ließen sich 30%ige Lösungen herstellen. Lösungen unter 5% waren beständig, stärkere nicht mehr. Als Erkennungszeichen vorhandener Zersetzung benutzte K. Jodlösung, welche reine Lösungen von Rhodanwasserstoff nicht verändern, dagegen in nur spurenweise zersetzten einen gelben Niederschlag hervorbringen soll. Verdünnte wässerige Lösungen erhielt K. durch Umsetzung von Rhodanbarium mit Schwefelsäure (Rhodanwasserstoff im Filtrat). Schließlich beschreibt er noch die Darstellung verschiedener Lösungen von Rhodanwasserstoff in organischen Flüssigkeiten. Eine ätherische Lösung erhielt er durch „Ausäthern“ einer angesäuerten Kaliumsalzlösung und Destillieren des ätherischen Auszugs. Zur Darstellung alkoholischer Lösungen übergoß er das Rhodanid mit Methyl-, Äthyl-, Isoamylalkohol, leitete gasförmigen Chlorwasserstoff in das Gemenge und destillierte die so erhaltene Flüssigkeit. Er schreibt den erhaltenen Produkten bestimmte stöchiometrische Formeln zu: $CNSH + C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$; $CNSH + 2\ CH_3OH$; $CNSH + 2\ C_2H_5OH$; $CNSH + 3\ (CH_3)_2C_3H_5OH$.

H. N. Stokes und J. R. Cain[7]) lösten 100 Teile grob gepulvertes Rhodanammonium in einem Gemische von 65 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 100 Teilen Wasser; die gemessene Lösung wurde mit $^3/_4$ ihres Volumens Amylalkohol ausgeschüttelt.

---

[5]) Ann. Chem. Pharm. 1880, **204**, 226.

[6]) Journ. für prakt. Chem. 1887, [2], 35, 400.

[7]) Journ. Americ. Chem. Soc. 1907, 29, 443; Referat Chem. Zentralbl. 1907, II, 225.

Unter diesen Bedingungen ging das aus Verunreinigungen stammende Ferrirhodanid in die wässerige Schicht, während die Amylalkoholllösung völlig farblos blieb. Diese war 20—21 %ig, unbeständig und wurde daher sofort zweimal mit dem gleichen Volumen Wasser ausgeschüttelt. Infolge der annähernd gleichen Verteilung des Rhodanwasserstoffes zwischen Wasser und Amylalkohol war der erste Auszug ca. 10 %ig, der zweite 5 %ig, die vereinigten Auszüge also 7,5 %ig; letztere enthielten außerdem $^1/_{40}$ ihres Volumens Amylalkohol. Wässerige, aus Mineralsäure und Alkalirhodanid dargestellte Lösungen waren von sehr wechselnder Zusammensetzung, abhängig von Alter und Konzentration. Sie enthielten eine farblose, mit Oxydationsmitteln ein gelbes Oxydationsprodukt ergebende Beimengung, vielleicht Isosulfocyansäure HNCS.

F. Carlo Palazzo und G. Scelsi[8]) extrahierten angesäuerte Rhodankaliumlösungen mit Äther. Sie setzten diesen in kleinen Partien zu und verwarfen die ersten, zwar an Rhodanwasserstoff reichsten, aber auch Ferrirhodanid enthaltenden Auszüge.

Die Darstellung von wasserfreier Rhodanwasserstoffsäure wurde ebenfalls öfters versucht:

Woehler[9]) brachte bei 80° getrocknete Kugeln von Quecksilberrhodanid in Schwefelwasserstoffgas. Die Kugeln absorbierten Schwefelwasserstoff und wurden sogleich gelb, an der Gefäßwand lief „in ätherartigen Streifen" eine wasserhelle Flüssigkeit ab, die sehr bald gelb wurde und zu einer pommeranzgelben Materie erstarrte. Dieselben Erscheinungen traten mit Chlorwasserstoffgas auf.

Liebig[10]) leitete Chlorwasserstoffgas über geschmolzenes Rhodankalium, erhielt aber nur Sublimationen von gelben und roten Zersetzungsprodukten.

Hermes[11]) wiederholte den Versuch Woehlers; „das Quecksilbersalz erwärmte sich bei der Reaktion mit Schwefelwasserstoff

---

[8]) Gaz. chim. ital. 1908, 38, 659; Referat Chem. Zentralbl. 1908, II, 774.

[9]) Gilberts Ann. 1821, 69, 272.

[10]) Pogg. Ann. 1835, 34, 577.

[11]) Journ. für prakt. Chem. 1866, 97, 465 und Zeitschr. für Chem. 1866, (9), 2, 417.

merklich und nach kurzer Zeit sammelte sich in der mit einer Kältemischung umgebenen Vorlage eine in ätherartigen Tropfen herunterlaufende farblose Flüssigkeit, die sich sehr bald gelblich färbte und zu einer kristallinischen Masse erstarrte, welche schon durch die Wärme der Hand wieder flüssig wurde". Mit größeren Substanzmengen erfolgten Explosionen (die Klason[12]) auf Verunreinigung mit Nitraten zurückführt).

P. Klason[12]) leitete trockenen Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur, sowie bei 100° über trockenes Rhodankalium, ohne daß eine Reaktion eintrat. Mit feuchtem Rhodankalium entstand ein weißes Sublimat, vermutlich Thioharnstoffchlorid NH_2CSCl, das in Wasser zu einer Lösung gleicher Moleküle HCl und CNSH zerfiel[13]). Bei Verwendung von geschmolzenem Rhodanammonium bildeten sich lediglich rote und gelbe Zersetzungsprodukte. — Ganz reines, aus Oxyd und wässeriger Säurelösung dargestelltes Quecksilberrhodanid wurde von trockenem Schwefelwasserstoff zu wenig angegriffen, um ein Kondensat zu erhalten. Mit Chlorwasserstoff trat unter starker Erwärmung zwar eine Reaktion ein, jedoch führte sie nicht zu Rhodanwasserstoff, sondern zu einem Sublimat von CNSH und HCl, wahrscheinlich Thioharnstoffchlorid NH_2CSCl. — Schließlich destillierte K. eine 10 %ige wässerige Lösung von Rhodanwasserstoff im Vakuum. Er leitete die Dämpfe zur Entwässerung über Calciumchlorid, danach in eine mit Kältemischung gut gekühlte Vorlage. Es kondensierte sich eine schwach gelbliche Flüssigkeit, die beim Herausnehmen aus der Kältemischung unter starker Erhitzung in wenigen Minuten in eine amorphe gelbe Masse überging. Ein Tropfen der scharf riechenden Flüssigkeit auf ein Uhrglas gebracht, verdampfte rasch wie Äther.

„Es zeigt sich, daß wasserfreie Cyansäure und Rhodanwasserstoffsäure sich ganz ähnlich verhalten. Bei sehr niedriger Temperatur sind sie scharf riechende, sehr flüchtige Flüssigkeiten, die sich bei Erhöhung der Temperatur unter beträchtlicher Wärmeentwicklung polymerisieren. Es berechtigt dies einigermaßen zu dem Schluß, daß sie eine ähnliche Konstitution haben.

---

[12]) Journ. für prakt. Chem. 1887, [2], **35**, 400.

[13]) Journ. für prakt. Chem. 1887, [2], **36**, 57.

Wie mir scheint, spricht alles dafür, daß sowohl Cyansäure, wie Thiocyansäure in ganz wasserfreiem Zustand Imidoverbindungen sind, daß sie aber in Lösungen als Oxyverbindungen existieren und daß überhaupt der Übergang von Imido- in Oxyverbindungen und umgekehrt bei diesen Körpern durch ganz schwachwirkende Agentien sich vollziehen kann."

Mathews[14]) versuchte durch Zersetzung von Rhodankalium mit konzentrierter Salzsäure im Vakuum und Entwässerung der Dämpfe mit Chlorcalcium wasserfreie Säure darzustellen. Er erhielt nur gelbe feste Körper, nach seiner eigenen Anschauung Gemenge der gesuchten Säure mit Polymerisationsprodukten.

A. Rosenheim und R. Levy[15]) fanden bei Nachprüfung der Versuche früherer Autoren, daß eigentlich noch niemand, auch Klason nicht, reinen Rhodanwasserstoff dargestellt habe. Die Klasonsche Säure bestand nach ihren Versuchen aus einem Gemisch von kondensiertem Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd, Schwefelkohlenstoff und Blausäure mit wechselndem Gehalt (bis 50 %) an Rhodanwasserstoff. Aus Vorversuchen zogen sie folgende Schlüsse: Der trockene Rhodanwasserstoffdampf ist äußerst zersetzlich, auch im Vakuum, und muß unmittelbar nach seinem Entstehen kondensiert werden. Darum sind alle Zwischenschaltungen wie Chlorcalcium etc. nach Möglichkeit zu vermeiden. Während der Darstellung ist Wärme, Feuchtigkeit und Luft fern zu halten. Auf Grund dessen arbeiteten sie folgende Darstellungsweise aus (siehe Fig. 1, Skizze des Originalapparates, kopiert aus Dissertation Levi, Berlin 1908):

Apparat: Der Fraktionierkolben *a* — in den ein kleiner Tropftrichter *b* eingeschmolzen ist — steht durch ein Zuleitungsrohr (bei früherer Anordnung durch eine Kapillare) in Verbindung mit einem Wasserstoffapparat. Das kurze Ableitungsrohr *c* ist dem Kolben *a* angeschmolzen und ohne Kühler direkt mit dem ähnlich einer Waschflasche gebauten Aufnahmegefäß *d* verbunden, dessen Ableitungsrohr zur Luftpumpe führt. — Darstellung: Im Kolben *a* wurden 20 g durch Schmelzen ent-

[14]) The Journ. of phys. Chemy, 1905, 9, 641.

[15]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1907, 40, 2166; Referat Chem. Zentralbl. 1907, II, 140; Dissertation Levy, Berlin 1908.

wässertes, dann gepulvertes Rhodankalium mit der gleichen Raummenge Phosphorpentoxyd gemischt; der Tropftrichter *b* war mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt. Der Kolben *a* wurde mit Eis gekühlt, das Aufnahmegefäß *d* mit einer Kochsalz-Eis-Mischung. Durch mehrmaliges abwechselndes Evakuieren und Füllen mit Wasserstoff wurde die Luft aus dem Apparate verdrängt, und dann unter stetigem Nachströmen des Wasserstoffs ein Vakuum von 40—60 mm beibehalten. Unter fortwährendem Schütteln des Kolbens ließen R. L. langsam Schwefelsäure zu dem Gemische tropfen. Das entwickelte Rhodanwasserstoffgas kondensierte sich in der Vorlage zu einer weißen Kristallmasse; eventuell entstandenes Schwefeldioxyd entwich gasförmig, da es bei der Temperatur einer Eis-Kochsalz-Mischung noch nicht verflüssigt wird. Der Kolbeninhalt färbte sich tiefgelb. Im Verbindungsrohre zwischen Entwicklungskolben und Vorlage

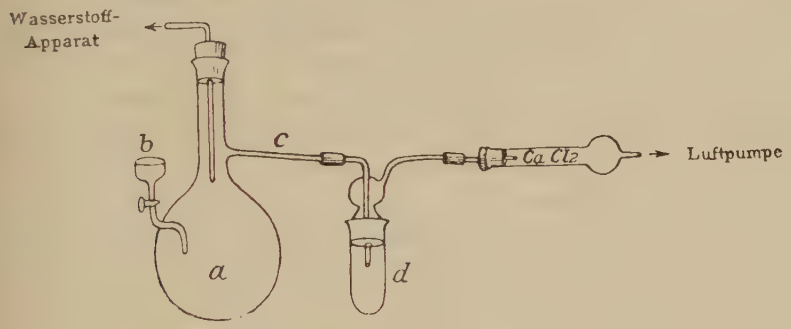


Fig. 1.

kondensierten sich die Dämpfe ebenfalls zu gelben und roten Massen, weshalb diese Verbindung ohne Zwischenschaltung eines Kühlrohres kurz gehalten ist. „Der Zusatz des Phosphorpentoxydes zum Kaliumrhodanid dient einerseits zur vollständigen Entwässerung der Schwefelsäure, andererseits mildert es die Reaktion zwischen dem Salz und der Schwefelsäure und bewirkt dadurch eine Herabsetzung der Reaktionswärme.“ — Analyse: Die weiße Substanz wurde der Vorlage entnommen und in gewogenem Wasser gelöst, die Gewichtszunahme wurde festgestellt. Diese Lösung mit Alkali titriert und mit Silbernitrat gefällt, ergab für die ursprüngliche weiße Substanz die Zusammensetzung CNSH, reinen Rhodanwasserstoff. — Eigenschaften: Er wird be-

schrieben als ein weißer, kristallisierter Körper, löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Außerhalb der Kältemischung wurden die Kristalle gelb, zerflossen bei $+5^0$ ohne nennenswerte Wärmeentwicklung zu einer gelben, nicht mehr in Wasser löslichen Flüssigkeit. Die geschmolzene Säure färbte sich bei weiterem Stehen immer dunkler und wurde dickflüssig. Schließlich verwandelte sie sich unter spontanem Erwärmen und Aufkochen in einen festen, amorphen, roten Körper. Die Siedepunktserhöhung in Äther ergab für Rhodanwasserstoff das normale Molekulargewicht. Die Umwandlung der weißen Substanz in die amorphe rote ging auch im Wasserstoffstrom bei völligem Luftabschluß vor sich, beruhte also nicht auf Oxydation. Die Natur dieses roten Körpers konnte nicht aufgeklärt werden; es lag nahe, eine einfache Polymerisation zu Trithiocyanursäure anzunehmen (ähnlich der Polymerisation der Cyansäure zu Cyamelid). Doch wurde festgestellt, daß keine Beziehungen zwischen dem roten Körper und der Trithiocyanursäure bestehen. Quantitative Versuche über die Bildung dieses roten Körpers ergaben, daß der Reaktionsverlauf ein ziemlich komplizierter sein mußte, da bei scheinbar gleichen Versuchsbedingungen Produkte verschiedener Zusammensetzung erhalten wurden.

F. Carlo Palazzo und G. Scelsi[16]) versuchten nach der Methode von Rosenheim und Levy die Darstellung von reinem Rhodanwasserstoff, jedoch ohne Erfolg (s. S. 20).

[16]) Gaz. chim. ital. 1908, 38, 659.

I. Rhodanwasserstoff aus Rhodankalium, Phosphorpentoxyd und konzentrierter Schwefelsäure: Untersuchungen über die Methode Rosenheim-Levy.

A. Versuche früherer Autoren, Nachprüfung der Methode Rosenheim-Levy.

Nachdem Rosenheim und Levy[17]) im Jahre 1907 Rhodanwasserstoff wasserfrei und rein als weißen kristallisierten Körper beschrieben haben, schien eine Nachprüfung der Methoden älterer Autoren wenig aussichtsreich. Diese hatten nach ihren eigenen Angaben nur gelbe Umwandlungsprodukte von Rhodanwasserstoff erhalten. Ich ging deshalb gleich zu einer Nachprüfung der Methode R.L. über und hielt dabei deren Arbeitsweise genau ein. Indessen erhielt ich bei mehreren Versuchen niemals die angegebene Ausbeute an rein weißer Säure, sondern in der Vorlage sammelte sich stets eine stark gelb gefärbte Masse als reifartiger Beschlag an, dem mitunter rein weiße Partien — offenbar die beschriebene Säure — beigemengt waren. Im Verbindungsrohre zwischen Destillationskolben und Vorlage setzte sich wohl eine größere Menge gelber Produkte ab, aber diese bereits zersetzten Massen konnten nicht als Ausbeute an reinem Rhodanwasserstoff betrachtet werden. Diese in einer Reihe von Versuchen stets erhaltenen geringen und auch qualitativ unbrauchbaren Ausbeuten waren praktisch nicht zu verwerten.

Die Ursachen dieser schlechten Resultate suchte ich in erster Linie in Unvollkommenheiten des Originalapparates. Schon die Art der Kondensation des Rhodanwasserstoffgases erschien mir bei dessen angeblich sehr großen Zersetzlichkeit verbesserungs-

[17]) Abgekürzt R.L.

fähig. Auch mußte durch eine Änderung der Apparatur der Versuch gemacht werden, die Bildung der gelben Umwandlungsprodukte im Verbindungsrohre zwischen Entwicklungsgefäß und Vorlage nach Möglichkeit zu verhindern, da diese gelben Massen die Ausbeute an reinem Rhodanwasserstoff quantitativ und qualitativ ungünstig beeinflussen. Durch eine neue Apparatur suchte ich die Bildung von gelben Umwandlungsprodukten zu verhindern und dadurch bessere Ausbeuten zu erzielen. Aus zahlreichen Versuchen entwickelte sich allmählich diese neue Apparatur in nachstehend beschriebener Form.

B. Versuche zur Verbesserung der Ausbeute durch die neue Apparatur.

1. Allgemeine Anordnung dieser Versuche: Bei diesen Versuchen wurde die Reaktion zwischen Rhodankalium und Schwefelsäure genau in der von R.L. beschriebenen Weise durchgeführt. Ca. 20 Gramm (später 10 Gramm) Rhodankalium werden durch vorsichtiges Schmelzen entwässert, noch warm gepulvert und dann im Exsikkator über Phosphorpentoxyd gehalten. Vor Versuchsbeginn mischt man sie rasch mit der gleichen Raummenge Phosphorpentoxyd und bringt dieses Gemisch sofort in den Entwicklungskolben. Dieser ist mit einem durchbohrten Gummistopfen geschlossen, der einen Tropftrichter, ein Zuleitungsrohr für Wasserstoff und einen Rührer trägt. Aus dem Apparate wird die Luft durch abwechselndes Evakuieren und Füllen mit Wasserstoff verdrängt. Nun wird der Entwicklungskolben mit Eis, das Kondensationsgefäß mit Eis und Kochsalz oder mit fester Kohlensäure in Alkohol gekühlt. Durch langsames Zufließen von konzentrierter Schwefelsäure aus dem Tropftrichter wird dann Rhodanwasserstoff frei gemacht; der Druck wird während der Darstellung auf etwa 30 mm gehalten, ein langsamer Wasserstoffstrom durchströmt dabei konstant den Apparat. Vor Beendigung des Versuches wird durch raschen Zufluß von Wasserstoff im Apparate normaler Druck hergestellt.

Die Erfahrungen aus vielen solchen Versuchen führten zu dem nachstehend beschriebenen Apparate. Zu seiner Veranschaulichung kann Tafel I dienen; dabei war aber H_1 statt mit dem

Rohre *B* mit einer gebogenen Glasröhre verbunden, welche den Wasserstoff in die Tiefe des Entwicklungskolbens *E* führte; ferner fehlte noch das Thermometer *W*.

2. **Neue Apparatur**: Folgende Versuchsergebnisse waren für die Konstruktion maßgebend (I—V):

I. Der gut getrocknete Wasserstoffstrom soll leicht regulierbar sein.

Der in einem Kippschen Apparate entwickelte Wasserstoff wird in der Waschflasche M_1 (nach Müncke) durch Silbernitrat gereinigt, in Waschflasche M_2 durch konz. Schwefelsäure getrocknet. Das Sicherheitskölbchen S_1 hält bei plötzlichen Druckschwankungen eventuell übersteigende Säure zurück. Im U-Rohre U_1 wird der vorgetrocknete Wasserstoff durch Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd vollständig getrocknet, durch Hahn H_1 strömt er in den Entwicklungskolben *E*. Zum Regulieren des Wasserstoffstromes im Vakuum dient die Kapillare *Cp* und der Hahn H_1. Die von R.L. früher vorgeschlagene Kapillare im Entwicklungskolben *E* ist unbrauchbar, da sie sich leicht verstopft[18]).

II. Die Ausgangsprodukte sollen möglichst ausgenützt werden.

Auf dem Boden der zuerst verwendeten runden Destillierkolben blieb jedesmal trotz stetigen Schüttelns ein beträchtlicher Rest unzersetzter Substanz haften. Deshalb besitzt das neue Entwicklungsgefäß *E* einen mehr flachen Boden. Zum Mischen und Aufrühren dient der Rührer *R*, ein gebogener Glasstab; er ersetzt das unbequeme, ermüdende Schütteln durch das viel wirksamere Rühren. Um ihn leicht bewegbar zu machen, wird die Bohrung des Gummistopfens mit Spuren Glyzerin geschmiert. Zwischen Tropftrichter *T* und Kolben *E* befindet sich der Vorstoß *V*, in welchem die Geschwindigkeit des Säurezuflusses bequem beobachtet werden kann. Der Vorstoß ist unten schief abgeschnitten, da nur so das lästige Verspritzen der ausfließenden Säure vermieden werden kann.

[18]) In der später erschienenen Dissertation Levys ist sie nicht mehr erwähnt.

III. Das entstehende Rhodanwasserstoffgas soll möglichst rasch aus dem Entwicklungsgefäße entfernt werden und auf kürzestem Wege in das Kondensationsgefäß gelangen, ohne dabei aus dem Bereiche der Kühlung zu kommen.

Nach den Angaben von R.L. soll das im Entwicklungskolben *E* sich bildende Gas sehr zersetzlich sein und deshalb möglichst rasch zur Kondensation gebracht werden. Durch Kühlung des Entwicklungsgefäßes auf Temperaturen unter 0° hätte diese große Zersetzlichkeit — die R.L.sche Annahme als richtig vorausgesetzt — vielleicht vermindert werden können. Doch schien eine solche Arbeitsweise nicht geraten, da damit schon im Entwicklungskolben *E* Kondensation eintreten konnte und in die Vorlage wohl überhaupt nichts mehr gelangt wäre. Deshalb wurde versucht, wenigstens durch rasche Entfernung des Rhodanwasserstoffes aus dem Entwicklungskolben *E* der Zersetzung entgegenzuarbeiten. Aus diesem Grunde ist Entwicklungskolben *E* kurz und gedrängt geformt, um nur wenig Gas fassen zu können; auch ist das Ableitungsrohr *A* in halber Höhe des Gefäßes E angesetzt, um das Gas oberhalb seiner Entstehungsstelle sogleich abzusaugen [19]). Das Ableitungsrohr *A* ist kurz und geradlinig; durch diese Anordnung erreicht das Rhodanwasserstoffgas auf dem kürzesten Wege das Kondensationsgefäß. Das Rohr *A* liegt unterhalb des Niveaus der Kühlflüssigkeiten, wodurch das Gas stets mit auf 0° oder unter 0° gekühlten Glaswänden in Berührung bleibt. Die geeignete Abdichtung von Rohr *A* gegen das Kondensationsgefäß *C* unter Flüssigkeit ist bei Abschnitt *V* näher beschrieben.

IV. Das Gas soll möglichst vollständig kondensiert werden durch langes Verweilen im Kühlgefäße.

Nach dem Vorgange von R.L. kühlte ich das Entwicklungsgefäß *E* zuerst mit Eis-Kochsalz-Gemisch. R.L. betrachten dies als das geeignetste Kühlungsmittel, weil bei dessen Temperatur Schwefeldioxyd im Vakuum noch nicht flüssig abgeschieden, sondern zur Vorlage hinausgesogen wird. Im Gegensatz zu R.L. habe ich in tiefer gekühlten Vorlagen niemals flüssiges Schwefel-

[19]) Mitgerissene Verunreinigungen werden durch in A befindliche Glaswolle zurückgehalten.

dioxyd beobachtet, und habe deshalb die Kochsalz-Eis-Kühlung bald aufgegeben. Da durch tiefere Kühltemperaturen bedeutend günstigere Kondensationsbedingungen gegeben sind, kühlte ich bei meinen Versuchen mit fester Kohlensäure und Alkohol auf Temperaturen zwischen -40^0 und -60^0. Zudem hat diese Art der Kühlung den Vorteil, daß die Vorgänge im Kondensationsgefäße stets beobachtet werden können. Zur guten Isolierung ist das runde zylindrische Blechgefäß K_2 (siehe Tafel I) in einer Holzkiste Z rings mit Asbest X und Torfmull Y eingehüllt. Auf Tafel I sind K_1 und K_2 im Schnitt dargestellt.

Als Kondensationsgefäß verwandten R.L. eine Vorlage mit eingeschliffenem Glasstopfen in Form einer Gaswaschflasche. Eine Vorlage mit eingeschliffenem Stopfen ist schon bei Kochsalz-Eis-Kühlungen wegen der Gefahr des Einsaugens von Wasser wenig zu empfehlen, für Alkoholkühlungen aus gleichem Grunde unbrauchbar[20]). Nach verschiedenen Modifikationen wandte ich schließlich als Kondensationsgefäß die Kühlschlange C an, da sie einem durchstreichenden Gase eine große Oberfläche bot. Ihr senkrechtes Austrittsrohr endet über dem Alkoholniveau, um die Gummiverbindung mit Hahn H_2 vor den Alkoholdämpfen zu schützen; ihr senkrechtes Eintrittsrohr ist erweitert, da erfahrungsgemäß hier sich die Hauptmenge des Gases kondensiert. Schwierig war die Herstellung einer geeigneten Verbindung der Kühlschlange C mit dem Ableitungsrohre A des Entwicklungsgefäßes. Diese Verbindung sollte (nach *III*) geradlinig verlaufen, unterhalb des Niveaus der beiden Kühlflüssigkeiten liegen, und zugleich folgender Anforderung entsprechen:

V. Das Kondensationsgefäfs C soll rasch und ohne Erwärmung vom Entwicklungskolben E abnehmbar sein.

Um diese Anforderungen zu ermöglichen, sind die beiden Gefäße K_1 und K_2 durch die Blechbrücke b in Verbindung gesetzt. Ferner handelte es sich darum, durch einen dichten, aber leicht entfernbaren Verschluß die Kühlflüssigkeiten Wasser (0^0) und Alkohol (-40^0) gegeneinander abzuschließen. Die nächst-

---

[20]) Gummistopfen sind bei tiefen Temperaturen zu Verschlüssen nicht geeignet, sie werden hart, schließen nicht mehr gasdicht und lassen Alkohol eindringen.

liegende Lösung — Zusammenschmelzen von *A* und *C*, Einfügen einer herausnehmbaren Holzzwischenwand — hat sich nicht bewährt, da nach beendigtem Versuche die stark gekühlte Schlange durch die beim Abtrennen unvermeidliche Berührung zu sehr erwärmt wird; abgesehen davon wird die Apparatur zu zerbrechlich, auch schließt eine Holzzwischenwand die beiden Kühlflüssigkeiten nie dicht gegeneinander ab. Aus vielen Versuchen ergab sich folgende endgültige Anordnung: Die Kühlschlange *C* ist mit dem Entwicklungskolben *E* durch einen vakuumdichten Glasschliff verbunden. Dieser Schliff wird zwischen stark gepreßte Gummiplatten gelagert. Die Schicht gepreßten Gummis trennt

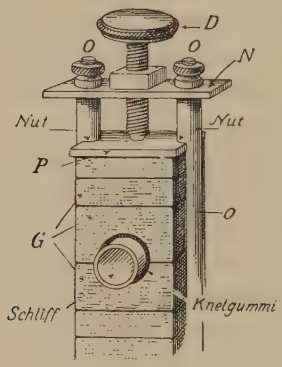


Fig. 2.

die beiden Kühlflüssigkeiten voneinander. Durch die mit *D*, *N*, *O*, *P*, *G*, *b* bezeichneten Teile wird dies folgendermaßen erreicht (s. Fig. 2 und Tafel I):

Mehrere parallele Gummiplatten *G* liegen auf der Blechbrücke *b* in einer Reihe übereinander. Die beiden mittleren Platten sind dicker und jede derselben besitzt einen im Querschnitt halbkreisförmigen Ausschnitt. Aufeinanderliegend ergänzen sich diese beiden Ausschnitte zu einer zylindrischen Bohrung, in welcher der Glasschliff gerade Platz findet. Jede Gummiplatte *G* hat zwei seitliche Einkerbungen (Nuten), in welche die zwei Messingsäulen *O* hineinpassen (auf Tafel I ist nur die hintere Messingsäule *O* sichtbar, da dieser Teil des Apparates im Schnitt dargestellt ist). Die Gummiplatten *G* können durch die Druck-

schraube D und Messingplatte P zusammengepreßt werden. Das Gewinde der Schraube D läuft in dem Querstück N. Das Querstück N wird auf den beiden Messingsäulen O durch je eine kleine Schraube festgehalten. Nach Lösen dieser beiden kleinen Schrauben können Querstück N mit Schraube D, die Platte P und die Gummiplatten G entfernt werden. Der Boden der Blechbrücke ist bei b durch eine aufgelötete Messingplatte verstärkt. Die beiden Messingsäulen O sind mit dieser Messingplatte verschraubt, an die Seitenwände der Blechbrücke sind sie dicht angelötet. — Der vollkommen dichte Abschluß der Kühlflüssigkeiten (Wasser und Alkohol) gegeneinander wird erst bei starkem Anziehen der Schraube D erreicht: die einzelnen Gummiplatten werden dadurch aufeinander und gegen die Messingsäulen O flüssigkeitsdicht gepreßt. — Der Druck des gepreßten Gummis allein genügt nicht, auch den Schliff flüssigkeitsdicht einzuschließen. Vollständig wird dies erst durch eine Art Kitt erreicht, wozu sich Knetgummi bewährt hat: er kleidet die Bohrung der beiden mittleren Gummiplatten in dünner Schicht aus.

Einsetzen und Herausnehmen des Schliffes: Man legt auf die leere Blechbrücke b einige Gummiplatten, darauf die untere zylindrisch gebohrte Platte, füttert deren Bohrung mit etwas Knetgummi und setzt nun den Schliff symmetrisch ein. Nachdem die obere gebohrte, ebenfalls mit Knetgummi ausgekleidete Platte eingefügt ist, schichtet man auf sie noch einige dünne Platten bis zur gewünschten Höhe. Nun wird die Messingplatte P aufgelegt, dann Querstück N samt der Schraube D auf den Messingsäulen O befestigt. Man evakuiert nun den Apparat. Dadurch werden die Flächen des Schliffes fest aneinander gepreßt. Nun erst wird durch Anziehen der Schraube D ein vollständiger Abschluß der Flüssigkeiten gegeneinander und um den Schliff herum erzielt. Nun werden die Kühlgefäße K_1 und K_2 mit Wasser, bezw. Alkohol bis zur Höhe der obersten Gummiplatte gefüllt. Darauf überzeugt man sich durch längeres Evakuieren, daß keine Flüssigkeit durch den Schliff dringt. Die Kühlung der in K_1 und K_2 befindlichen Flüssigkeiten mit Eis bezw. fester Kohlensäure darf erst dann vorgenommen werden, wenn der fertige Apparat — Entwicklungskolben E wird vorher mit Rhodankalium und Phosphorpentoxyd

beschickt — durch mehrmaliges, abwechselndes Evakuieren und Füllen mit Wasserstoff vollständig von Wasserdampf befreit ist, da sich sonst in der Schlange C Eis niederschlagen könnte. Vor Herausnahme des Schliffes ist das Niveau der Flüssigkeiten in K_1 und K_2 entsprechend zu erniedrigen.

Um das Kondensat in der Kühlschlange C gegen Wasserdampf aus der Saugpumpe zu schützen, wurde noch der Hahn H_2 und die U-Röhre U_2 eingeschaltet; sie ist analog Röhre U_1 mit Phosphorpentoxyd und Chlorcalcium gefüllt. Die auf Tafel I weiterhin dargestellten Apparate S_2, L, U_3 wurden erst später eingefügt und haben auf die hier beschriebenen Untersuchungen noch keinen Bezug.

3. Resultate: Eine Verbesserung der Ausbeute ist durch die neue Apparatur nicht in dem erwarteten Maße eingetreten. Die Bildung gelber Produkte im Verbindungsrohre A, die bei der Originalapparatur in hohem Maße eintrat, ist durch die verbesserte Anlage zwar bedeutend vermindert worden, aber die Ausbeute an weißem, reinem Rhodanwasserstoff im Kondensationsgefäße C ließ immer noch sehr zu wünschen übrig. In der Schlange C setzte sich eine kleine Menge des sternförmigen Beschlages anfangs weiß ab, gegen Ende der Darstellung war derselbe noch immer sehr gering und bereits zum größeren Teile in eine gelbe Masse umgewandelt.

Nachdem die verbesserte Apparatur dem Rhodanwasserstoffgase sehr günstige Kondensationsbedingungen geboten hat, waren diese Resultate vermutlich anderen Ursachen zuzuschreiben. Bei allen bisherigen Darstellungen hatte ich darauf bezüglich folgende Wahrnehmungen gemacht:

Die Reaktion zwischen dem Gemisch Rhodankalium-Phosphorpentoxyd und Schwefelsäure verlief bei allen Versuchen trotz Eiskühlung sehr heftig: das Pulvergemisch schäumte beim Auftropfen der Säure stark, feste Substanz verspritzte, zugleich entstanden gelbe und orangerote Umwandlungsprodukte in größeren Mengen. Diese intensiv zersetzten Massen umhüllten stets Partien noch unzersetzten Rhodanides und entzogen diese trotz Rührens der Reaktion. Es lag daher nahe, günstigere Zersetzungsbedingungen zu ermitteln.

C. Versuche unter veränderten Reaktionsbedingungen.

Viele chemische Reaktionen geben erfahrungsgemäß prozentuell bessere Resultate, wenn die reagierenden Stoffe in kleinen Mengen statt in größeren zur Anwendung kommen. Von dieser Erwägung ausgehend, trug ich bei nachstehend erwähnten Versuchen das Rhodankalium in kleinsten Mengen fein gepulvert in die Säure ein. Dadurch erreichte ich gleichzeitig eine bessere Ausnützung der Ausgangsmaterialien. Diese Anordnung bot den weiteren Vorteil, die Zersetzung bei bestimmten Temperaturen durchführen zu können, da solche in einer Flüssigkeit leichter einzuhalten sind, als in einem Gemische pulverförmiger Körper.

1. Apparatur (Füllröhre *B*): Um kleine oder größere Mengen eines feinen Pulvers unter Vakuum in eine Flüssigkeit beliebig rasch eintragen zu können, dient die Füllröhre *B*. Ihre endgültige Form ist folgende: eine 20 mm weite, 250 mm lange Glasröhre ist an eine 8 mm weite, 250 mm lange Glasröhre angeschmolzen. Die enge Röhre trägt rechtwinklig angesetzt ein Einleitungsrohr für Wasserstoff. Ein durchbohrter Gummistopfen verschließt das obere Ende der weiten Röhre und fixiert in derselben einen in seiner Bohrung verschiebbaren Glasstab, dessen unteres Ende knopfförmig verdickt ist. Die Verdickung hat fast den inneren Durchmesser der engen Röhre, sie ist so zu bemessen, daß der Glasstab in der engen Röhre noch eben bewegt werden kann. In der Normalstellung verschließt das knopfförmig verdickte Ende des Glasstabes die Übergangsstelle der beiden Röhren bis auf einen engen ringförmigen Spalt. Diese Stellung ist auf Tafel I dargestellt. Zur Füllung der Röhre löst man den Gummistopfen und schiebt ihn am Stabe ca. 10 cm hoch, dann wird der Glasstab mit seinem verdickten Ende ca. 2 cm weit in die enge Röhre zu deren Abschluß hineingeschoben. Die gepulverte Substanz kann nun in die weite Röhre bei ihrem oberen, jetzt offenen Ende eingefüllt werden. Nach der Füllung wird das obere Ende der weiten Röhre mit dem Gummistopfen verschlossen und dann der Glasstab wieder in seine Normalstellung heraufgeschoben. Beim Klopfen an die Röhre *B* rieselt das Pulver durch den erwähnten Spalt in die enge Röhre hinab und fällt durch deren untere Öffnung auf die Säure. Das untere Ende der engen Röhre ist schief abgeschnitten, da es sich sonst

durch Benetzen mit schäumender oder spritzender Säure leicht verstopft. Der Pulverstrom ist durch rascheres oder langsameres Klopfen leicht zu regulieren, bezw. zu unterbrechen. Die Menge des durchfallenden Pulvers kann durch entsprechendes Einstellen des knopfförmigen Stabendes beliebig verändert werden. — Die Bohrung des den Ventilstab fixierenden Gummistopfens wird mit etwas Glyzerin geschmiert, damit der Ventilstab vakuumdicht verschiebbar bleibt. Da gepulverte Substanzen bei längerem Liegen in einem trockenen Gasstrome gerne zusammenbacken, muß der Ventilstab auch unter Vakuum leicht bewegbar sein, um durch Reiben an der Glaswand die festsitzenden Massen entfernen zu können.

2. Einfluſs des Phosphorpentoxyds: An speziellen Versuchen über die Rolle des Phosphorpentoxyds bei der Reaktion zwischen Rhodankalium und Schwefelsäure machte ich folgende wichtige Wahrnehmung: Phosphorpentoxyd löst sich in konzentrierter Schwefelsäure stets unter starker Wärmeentwicklung. Die Beimengung von Phosphorpentoxyd zu Rhodankalium vermindert deshalb nicht die Heftigkeit der Reaktion zwischen dem Rhodanid und der Säure — wie R.L. in ihrer Arbeit annahmen —, da zu der Reaktionswärme zwischen Rhodanid und Schwefelsäure noch die beträchtliche von Pentoxyd und Schwefelsäure entwickelte Wärmemenge hinzukommt. Deshalb verwandte ich zu den nachstehend beschriebenen Versuchen nur mehr eine mit Phosphorpentoxyd schon vorher versetzte konzentrierte Schwefelsäure.

In mehreren orientierenden Versuchen stellte ich fest: unter den veränderten Reaktionsbedingungen — „Eintragen des gepulverten Rhodankaliums in kleinen Mengen in konzentrierte, Phosphorpentoxyd schon gelöst enthaltende Schwefelsäure“ — verläuft die Reaktion in der Tat bedeutend langsamer; die gelben Umwandlungsprodukte treten im Entwicklungskolben *E* nicht mehr in der Menge auf, wie bei den Versuchen nach der ursprünglichen, R.L.schen Anordnung. Nach diesen Ergebnissen schien — bei Einhaltung einer günstigen Zersetzungstemperatur — Aussicht auf bessere Ausbeuten zu sein.

3. Günstigste Zersetzungstemperatur: Zu deren Ermittelung stellte ich unter den eben beschriebenen Reaktionsbedingungen drei korrespondierende Versuche an. Die jeweilige Temperatur

im Entwicklungsgefäße E wurde an dem Thermometer W abgelesen (s. Tafel I). Es ist zweimal rechtwinklig abgebogen, besitzt einen länglichen Quecksilberbehälter und hoch gesetzte Skala. Diese gestattet, die im Entwicklungskolben, bezw. in der Säure herrschende Temperatur jederzeit außerhalb des Entwicklungskolbens abzulesen. Sonst entsprach die Apparatur wieder im wesentlichen Tafel I, es fehlten nur die beiden Kölbchen L und S_2, die bei später zu beschreibenden Versuchen erst angefügt wurden.

Arbeitsweise. Vorbereitende Arbeiten: 10 g Rhodankalium werden durch vorsichtiges Schmelzen entwässert, noch warm gepulvert und im Exsikkator über Phosphorpentoxyd abgekühlt und aufbewahrt. Vor dem Versuche werden sie rasch in die Füllröhre B gebracht. Der Entwicklungskolben E ist mit einem vierfach durchbohrten Gummistopfen geschlossen, in dessen vier Bohrungen sitzen: Thermometer W, Rührer R, Füllröhre B, der den Tropftrichter T tragende Vorstoß V. Durch T wird der Entwicklungskolben E ca. 3 cm hoch mit phosphorpentoxydhaltiger, konzentrierter Schwefelsäure gefüllt. In die Säure taucht Rührer R und Thermometer W ein, während B und V ca. 2—3 cm über dem Schwefelsäureniveau enden. Der so vorbereitete Entwicklungskolben E wird mit seinem Ansatze A (der Glaswolle enthält) in den Schliff der Kühlschlange C unter Ansaugen der Pumpe eingefügt. Dann wird der Schliff in der früher beschriebenen Weise zwischen die Gummiplatten flüssigkeitsdicht gelagert und darauf der Apparat durch abwechselndes Evakuieren und Füllen mit Wasserstoff von Wasserdampf befreit. Nun erst darf das Kühlgefäß K_2 durch Alkohol und feste Kohlensäure auf ca. — 40° gekühlt werden. — Darstellung: Während der Darstellung wird der Druck im Apparat auf etwa 30 mm gehalten, ein langsamer Wasserstoffstrom durchströmt dabei konstant den Apparat. Durch Wasser im Kühlgefäße K_1 wurde die im Entwicklungskolben E befindliche Schwefelsäure auf die jeweilige Zersetzungstemperatur gebracht: beim ersten Versuche auf 0° bis 3°, beim zweiten Versuche auf 10° bis 20°, beim dritten auf 20° bis 37°. Durch Klopfen an der Füllröhre B wird das Rhodankalium in kleinen Mengen nach und nach in die Säure eingetragen. Ein zu heftiges Aufschäumen der Säure kann bis zu einem gewissen Grade durch vorübergehende Verstärkung des Wasserstoffstromes gemäßigt werden (Druckerhöhung).

Bei Zusatz von sehr kleinen Mengen Rhodanid ist keine Temperatursteigerung zu beobachten; sie tritt aber sofort auf, wenn Mengen von ca. 1 g auf einmal in die Säure gebracht werden. Die Reaktion ist ferner von der Temperatur der Schwefelsäure stark abhängig. Solange sie 10° nicht übersteigt, entsteht in der Kühlschlange *C* überhaupt kein Kondensat. Über 20° wird die Reaktion dagegen sehr lebhaft, die Säure schäumt stark, und mit steigender Temperatur nehmen die gelben Produkte an Menge zu. Über 30° ist das Übersteigen der Säure in die Schlange auch durch einen starken Wasserstoffstrom kaum mehr hintanzuhalten.

Resultate: Nur zwischen 14° und 20° Säuretemperatur scheidet sich fester weißer Rhodanwasserstoff in der Schlange *C* ab; fast die ganze Ausbeute kondensiert sich im senkrechten, erweiterten Teile der Schlange. Spuren nur noch in den untersten Windungen. Im Laufe der Darstellung bilden sich in der Glaswolle des Ableitungsrohres *A* auch wieder gelbe Massen. Nach beendigter Darstellung enthält die Schlange *C* wohl festen Rhodanwasserstoff, der aber größtenteils schon gelb geworden ist. Günstigstenfalls wird ein geringer Prozentsatz der Gesamtausbeute rein weiß erhalten, der aber von dem gelbgefärbten Anteile kaum zu trennen ist.

D. Endergebnis.

Die Darstellung von Rhodanwasserstoff nach Rosenheim-Levy gibt nach meinen Erfahrungen in jedem Falle unbefriedigende Resultate; es gelang mir weder mit dem Originalapparate von R.L., noch mit meinem neuen Apparat, Rhodanwasserstoff in rein weißer Form und in genügender Ausbeute zu erhalten. Die geringen Mengen festen Kondensates waren stets durch gelbe Substanzen stark verunreinigt, sodaß von einer eigentlichen Reindarstellung nicht die Rede sein kann.

Wie erst nach Abschluß dieser Versuche später bekannt wurde, haben auch andere Autoren mit der Methode R.L. unbefriedigende Erfahrungen gemacht. So schreiben F. Carlo Palazzo und Gius. Scelsi[21]): „Es wäre unser Wunsch gewesen, die Reaktion mit Diazowasserstoffen auch auf die reine, sorgfältig isolierte Säure

[21]) Gaz. chim. ital. 1908, 38, I, 659; Referat Chem. Zentralbl. 79, 1908, II, 774.

anzuwenden; es ist uns aber in keinem Falle gelungen, ein absolut reines Produkt zu erhalten, wie es im vorigen Jahre von R.L. beschrieben wurde. Die Darstellungsmethode dieser Autoren ist relativ einfach; allenfalls ist aber bei ihrer Beschreibung vielleicht irgend ein Detail ausgelassen worden, das auf den guten Verlauf der Operation Einfluß hat. Tatsächlich erhielten wir bei den verschiedenen von uns angestellten Versuchen — immer unter den von R.L. beschriebenen Bedingungen — nicht ein einziges Mal eine reine, vollständig kristallinische und weiße Säure".

Erst der weitere Verlauf meiner Untersuchungen lehrte, warum bei der Darstellung von Rhodanwasserstoff nach Rosenheim-Levy bessere Ausbeuten kaum erwartet werden können.

II. Rhodanwasserstoff aus Bariumrhodanid und Schwefelsäure.

Die systematischen Änderungen an Apparatur und Arbeitsweise (Reaktionsbedingungen) konnten — wie die bisherigen Untersuchungen ergaben — die Ausbeute an festem reinem Rhodanwasserstoff nicht wesentlich verbessern. Aus diesem Endresultat meiner Untersuchungen zog ich den Schluß, daß bei der Reaktion zwischen Rhodankalium und konzentrierter Schwefelsäure vielleicht irgend ein Umstand störend auf die Bildung von Rhodanwasserstoff wirke. Wie bekannt, wirkt konzentrierte Schwefelsäure auf viele organische Stoffe intensiv zersetzend ein; sie konnte deshalb als gasentbindendes Mittel vielleicht viel weniger geeignet sein, als verdünnte Schwefelsäure. Daher suchte ich zu ermitteln, wie die Reaktion zwischen Rhodanid und Schwefelsäure bei verschiedenen Konzentrationsgraden der Schwefelsäure verläuft, und inwiefern vielleicht Menge und Reinheit des entwickelten Rhodanwasserstoffes vom Konzentrationsgrad der Säure abhängig sind. Zu diesen Versuchen verwandte ich Bariumrhodanid, da das entstehende Bariumsulfat eine sehr beständige Verbindung ist und bei seiner Schwerlöslichkeit rasch aus der Reaktion ausscheidet.

A. Orientierende Versuche über das Verhalten von Schwefelsäure verschiedener Konzentration zu Bariumrhodanid.

a) In kleineren Mengen, zu verdünnter Säure: Bringt man im Reagensglase etwas gepulvertes Rhodanbarium $Ba(SCN)_2 \cdot 3\,H_2O$ in verdünnte Schwefelsäure, so wird nach kurzer Zeit das in der Säure zuerst glasartig erscheinende Pulver porzellanartig trübe, dann scheiden sich weiße Flocken aus, welche die Flüssigkeit stark milchig trüben und sich nach einiger Zeit als weißer Niederschlag — wohl Bariumsulfat — absetzen. Inzwischen hat sich ohne bemerkbare Wärmeentwicklung ein „stechend riechendes Gas" gebildet, welches Bleiazetat-Papier nicht schwärzt (Schwefelwasserstoff abwesend), mit Eisenchloridlösung getränktes Papier stark dunkelrot färbt, also Rhodanwasserstoff zu sein scheint. Kaliumjodat-Stärke-Papier wird von dem Gase stark gebläut, bei längerer Einwirkung gebräunt. Diese Färbung muß nicht von Schwefeldioxyd verursacht sein; ich stellte später bei anderen Untersuchungen fest, daß auch reines Rhodanwasserstoffgas Blaufärbung von Kaliumjodatstärke hervorruft. Wird der Versuch in der Wärme ausgeführt, so bildet sich neben Rhodanwasserstoff auch Schwefelwasserstoff, der mit Bleiazetat nachgewiesen werden kann. Nach tagelangem Stehen nimmt die überstehende Flüssigkeit eine gelbe Färbung an.

b) In größeren Mengen: Um hier einen möglichst langsamen Verlauf der Reaktion zu erzielen, wurde folgende Arbeitsweise[22]) gewählt: Ein Becherglas von 100 ccm Inhalt enthält ca. 5—10 ccm Schwefelsäure der betreffenden Konzentration. Die Zersetzung des Rhodanids erfolgt bei Zimmertemperatur. In die Säure wird das fein gepulverte Rhodanbarium nach und nach in kleinen Portionen und diese selbst wieder in kleinsten Mengen eingetragen. Durch zeitweises Rühren bringt man die Reaktion etwas lebhafter in Gang. Das Becherglas wird mit einem in der Mitte durchlochten Uhrglase bedeckt, in dessen Bohrung werden die mit den betreffenden Indikatoren getränkten Papierstreifen eingehängt. Zur

[22]) Ein möglichst langsamer Verlauf der Reaktion ist notwendig, um die Zersetzung überblicken zu können. Gibt man z. B. in ein Kölbchen von ca. 100 ccm Inhalt 5 g nicht sehr fein gepulverten Bariumrhodanids und übergießt mit verdünnter Schwefelsäure, so entwickelt sich bei dieser Arbeitsweise schon bei gewöhnlicher Temperatur neben Rhodanwasserstoff nach kurzer Zeit auch Schwefelwasserstoff.

Beobachtung bleiben die Flüssigkeiten 60 Stunden leicht verschlossen stehen.

I. **Konzentrierte Schwefelsäure**: Trägt man sehr kleine Mengen Bariumrhodanid in konzentrierte Schwefelsäure ein, so sind anfänglich keine äußeren Zeichen einer Reaktion bemerkbar, das Salz löst sich auf. Werden etwas größere Mengen Rhodanid in die Säure gebracht, so steigen nach kurzer Zeit in der Flüssigkeit sehr kleine Gasblasen empor. Diese Gasentwicklung dauert lange an, bei Anwesenheit genügender Mengen von Rhodanid kann sie nach 12 Stunden noch beobachtet werden. Das Gas ist fast geruchlos im Gegensatz zu dem aus verdünnten Säuren entwickelten Gase (siehe II, III). Es schwärzt Bleiazetat-Papier nicht (Schwefelwasserstoff abwesend), gibt mit Ferrichlorid nur sehr schwache Rotfärbung (Spuren Rhodanwasserstoff anwesend) und wirkt auf Kaliumjodat-Stärke-Papier kaum; hingegen rötet es Lakmus[23]). Nach 60 Stunden kann man im Raume über der Flüssigkeit kaum noch Spuren von Rhodanwasserstoff nachweisen, die Flüssigkeit ist gelb geworden, der Rückstand bleibt weiß.

II. **Verdünnte Schwefelsäure 1 : 3**: Fein gepulvertes Bariumrhodanid in verdünnte Schwefelsäure 1 : 3 eingetragen, wird darin

---

[23]) Filtriert man die überstehende Säurelösung von dem Niederschlag ($BaSO_4$) ab und prüft sie mit Neßlers Reagens, so ist in ihr Ammoniak nachweisbar. Dies scheint auf eine Zersetzung primär gebildeten Rhodanwasserstoffes nach der Gleichung:

$$HSCN + H_2O = NH_3 + COS$$

zu deuten. Das entwickelte Gas in sehr kleinen Blasen dürfte vielleicht ein Gemenge von Kohlenoxysulfid und Kohlendioxyd, mit sehr wenig Rhodanwasserstoff sein. Die Zersetzung primär gebildeten Rhodanwasserstoffes — bei Anwesenheit von Mineralsäure — in Ammoniak und Kohlenoxysulfid ist von Klason genauer studiert worden (Journ. für prakt. Chem. 1887, [2], **36**, Seite 57—74). Klason zersetzte 50 ccm bei Zimmertemperatur gesättigte Rhodankalium-Lösung mit einem erkalteten Gemische von 300 ccm konz. Schwefelsäure und 200 ccm Wasser; während des Mischens wurde gut gekühlt und umgeschüttelt. Klason erhielt bei diesem Versuche eine Reihe von Zersetzungsprodukten von Rhodanwasserstoff, deren Bildung von Menge und Konzentration der Schwefelsäure abhängig war. Neben Kohlenoxysulfid, Ammoniak u. a. Körpern soll auch Kohlendioxyd entstehen. Zersetzt man — nach Klason — bei 26° Temperatur 50 ccm konz. Rhodankaliumlösung mit einem erkalteten Gemische von 290 ccm engl. Schwefelsäure und 400 ccm Wasser, so sollen etwa 75% des entwickelten Rhodanwasserstoffes in Kohlenoxysulfid übergeführt werden.

in kurzer Zeit porzellanartig trübe, die Flüssigkeit trübt sich milchig; zugleich entsteht träge, jedoch in deutlich sichtbaren Blasen, ein stechend sauer — fast salzsäureähnlich riechendes — Gas, wohl Rhodanwasserstoff, da es Bleiazetat nicht schwärzt, dagegen Ferrichlorid intensiv dunkelrot färbt. Kaliumjodat-Stärke-Papier wird stark gebläut, bei längerem Einwirken gebräunt. Nach 12 Stunden ist im Raume über der Flüssigkeit Rhodanwasserstoff noch sehr deutlich mit Ferrichlorid nachweisbar. Sogar nach 60 Stunden gelingt dieser Nachweis noch, wie auch die Reaktion mit Kaliumjodat-Stärke. Die überstehende Flüssigkeit hat sich nach 60 Stunden schwach gelblich gefärbt, während der Niederschlag rein weiß ist und es auch bei längerem Stehen bleibt.

III. Verdünnte Schwefelsäure 1 : 6: Auch hier entwickelt sich beim Eintragen des Rhodanides in die Säure bald das „stechend riechende Gas", wohl Rhodanwasserstoff, das analog wie bei II beschrieben, reagiert. Noch nach 60 Stunden ist im Raume über der Flüssigkeit Rhodanwasserstoff sehr deutlich mit Ferrichlorid nachweisbar. Diese Reaktion tritt hier noch schärfer ein, als bei II. Analoges gilt für die Reaktion mit Kaliumjodat-Stärke. Die überstehende Flüssigkeit ist nach 60 Stunden noch wasserklar, der Niederschlag rein weiß.

Der Reaktionsverlauf bei den verschiedenen Konzentrationsgraden der Schwefelsäure läßt sich tabellarisch wie folgt darstellen:

Reaktionsverlauf bei:

	I. H_2SO_4 konzentriert	II. H_2SO_4 u. H_2O, 1 : 3	III. H_2SO_4 u. H_2O, 1 : 6
Bleiazetat	—	—	—
Kaliumjodatstärke	sehr schwach	stark	stark
Ferrichlorid	sehr schwach	sehr stark	sehr stark
Gasentwicklung	stetig in sehr kleinen Blasen; Gas fast geruchlos	träge, in deutlichen Blasen; Gas stechend sauer riechend (wie Chlorwasserstoff)	

Nach 60 Stunden:

	I	II	III
Kaliumjodatstärke	—	deutlich	sehr deutlich
Ferrichlorid	kaum wahrnehmbar	deutlich	sehr deutlich
Farbe der überstehenden Flüssigkeit	gelb	schwach gelblich	farblos
Niederschlag	rein weiß	rein weiß	rein weiß

Aus diesen orientierenden Versuchen geht hervor: Unter den angewandten Versuchsbedingungen scheinen Menge und Reinheit des entwickelten Rhodanwasserstoffes mit sinkender Konzentration der Schwefelsäure zuzunehmen. Konzentrierte Schwefelsäure liefert nur Spuren von Rhodanwasserstoff, während mit verdünnter Schwefelsäure größere Mengen Rhodanwasserstoff entstehen.

Um festzustellen, ob dieses Ergebnis für die Darstellung von Rhodanwasserstoff verwendbar sei, unternahm ich folgende Versuche:

B. Darstellung von Rhodanwasserstoff aus verdünnter Schwefelsäure 1 : 3 und festem Bariumrhodanid.

Arbeitsweise: Bei jedem Versuche gelangten 15 g fein gepulverten Bariumrhodanides $Ba(SCN)_2 \cdot 3H_2O$ zur Zersetzung. Dieses wurde lufttrocken angewandt, da es über Phosphorpentoxyd sein Kristallwasser verliert. Die allgemeinen Versuchsbedingungen waren: konstantes Vakuum 40 mm, konstanter Wasserstoffstrom, Zersetzungstemperatur im Entwicklungskolben 15° bis 25°, Kühltemperatur im Kondensationsgefäße — 40° bis — 60°. Die Apparatur entsprach genau der Zeichnung Tafel I. Der Kolben *L* enthielt Wasser oder Natronlauge zur Lösung der aus dem Kondensationsgefäße *C* abgehenden Gase. Das Sicherheitskölbchen S_2 sollte bei Druckschwankungen eventuell übersteigende Flüssig-

keit zurückhalten. Im übrigen entsprach die Durchführung der Versuche den Darlegungen auf Seite 19.

Resultate: Im Kondensationsgefäße *C* schied sich stets fester Rhodanwasserstoff ab, gelblich weiß und teilweise in Sternen kristallisiert. Im Entwicklungskolben *E* und in allen abführenden Leitungswegen war überall gasförmiger Rhodanwasserstoff mit Eisenchlorid sehr deutlich nachweisbar. Um die Glaswolle im Ableitungsrohre *A* sammelte sich im Laufe der Darstellung eine wasserhelle, dickliche Flüssigkeit, welche allmählich gelb wurde. Im Entwicklungskolben *E* bildeten sich gelbe Umwandlungsprodukte nur mehr in sehr geringem Maße. Die gesamte Ausbeute an festem Rhodanwasserstoff wurde sofort in Eiswasser gelöst und die erhaltene stets klare Lösung mit Silbernitrat gefällt. Es fiel immer ein gelblicher Niederschlag aus, dessen qualitative Untersuchung Silberrhodanid ergab, frei von Silbersulfid und Silbersulfit. Seine Gesamtmenge entsprach einer Ausbeute von ca. 0,070 g festem Rhodanwasserstoff pro Versuch. Also auch diese Darstellungsweise ergibt sehr wenig festes Kondensat. — Die Lösung der Abgase blieb bei stundenlangem Stehen unter Luftdruck im verschlossenen Gefäße wasserklar; sie erwies sich frei von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd.

Ein mit Vakuum, aber ohne konstanten Wasserstoffstrom durchgeführter Versuch ergab gleiche Resultate.

Aus diesen Versuchen mit verdünnter Schwefelsäure geht allgemein folgendes hervor:

1. Gasförmiger Rhodanwasserstoff kann sich auch bei Gegenwart von Wasser bilden, ohne dadurch sofort zersetzt zu werden; er ist also nicht so leicht zersetzlich, wie Rosenheim und Levy annehmen.

2. Die Bildung gelber Umwandlungsprodukte tritt bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure als zersetzender Substanz sehr zurück und die Ausbeute an festem Rhodanwasserstoff wird zwar nicht quantitativ, wohl aber qualitativ bedeutend besser.

Deshalb lag der Schluß nahe, daß die konzentrierte Schwefelsäure ebenso wie auf viele andere organische Verbindungen auch auf Rhodanwasserstoff stark zersetzend wirke. Wahrscheinlich

bilden sich unter ihrem Einfluß aus primär in Freiheit gesetztem Rhodanwasserstoff die stets beobachteten gelben Produkte, und nur ein sehr kleiner Teil Rhodanwasserstoff bleibt unzersetzt übrig. Diese heftige Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure läßt sich zwar durch entsprechende Verdünnung mit Wasser mildern; doch ist die Anwesenheit größerer Mengen Wassers aus anderen Gründen auch wieder nachteilig: die Darstellung wasserfreien Rhodanwasserstoffes wird bei Gegenwart von viel Wasser sehr erschwert, zudem löst sich Rhodanwasserstoff leicht in Wasser. Deshalb suchte ich nach einer anders gearteten Abschwächung der Schwefelsäurewirkung. Eine solche fand ich schließlich im Ersatze des einen Wasserstoffatomes der Schwefelsäure durch Kalium, d. h. ich verwandte Kaliumbisulfat als zersetzende Substanz. In dieser Verbindung ist durch Ersatz des einen Wasserstoffatoms durch ein Kaliumatom die aggressive Wirkung der Schwefelsäure bedeutend vermindert, ohne daß die Säurewirkung aufgehoben ist. Kaliumbisulfat stellt eine gewissermaßen „wasserfrei“ verdünnte Schwefelsäure dar.

III. Rhodanwasserstoff aus Kaliumbisulfat und Rhodaniden.

A. Qualitative Versuche über die Reaktion von festem Kaliumbisulfat mit festen Rhodaniden.

Mit Rhodankalium: Reibt man in einer Reibschale einige Gramm pulverförmiges Kaliumbisulfat mit ungefähr der gleichen Menge pulverförmigen Kaliumrhodanids zusammen, so entwickelt sich sofort ein intensiv stechend riechendes Gas in beträchtlicher Menge [24]). Das Gemisch färbt sich anfangs rot, nach etwa einer Viertelstunde ist die Farbe durch verblichen rosa in gelb bis orange übergegangen; hat es einmal diese Farbe angenommen, so ist die Gasentwicklung nur mehr sehr schwach und bald zu Ende. Das entwickelte intensiv stechend riechende Gas zeigt folgende Reaktionen:

[24]) Die Gasentwicklung tritt schon ein, wenn beide Substanzen nur aufeinander geschichtet sind, ohne inniger vermengt zu sein.

1. Mit Ferrichlorid getränktes Papier wird fast momentan rot, bei längerer Einwirkung des Gases braunrot.

2. Mit gasförmigem Ammoniak entstehen sehr starke Nebel.

3. Feuchtes blaues Lakmuspapier wird rot.

Aus diesen Reaktionen geht hervor, daß das entwickelte Gas Rhodanwasserstoff enthält. Die primäre Zersetzung dürfte nach der Gleichung

$$KCNS + KHSO_4 = K_2SO_4 + HCNS$$

verlaufen.

Mit Rhodanbarium: Auch pulverförmiges, wasserfreies oder wasserhaltiges (kristallisiertes) Bariumrhodanid entwickelt beim Zusammenreiben mit pulverförmigem Kaliumbisulfat das stechend riechende Gas, doch ist die Entwicklung schwächer als mit Rhodankalium. In Übereinstimmung damit tritt die gelbe Färbung des Gemisches viel langsamer und weniger intensiv ein. Das Gas zeigt die gleichen Reaktionen wie das aus Rhodankalium entwickelte Gas. Ein Gemisch aus wasserfreiem Bariumrhodanid [25]) und einem entsprechenden Kaliumbisulfat („Merck“, siehe folgenden Abschnitt) entwickelt beim Reiben nur mäßig Rhodanwasserstoff. Es hat die Eigenschaft, selbst noch nach stundenlangem Stehen bei erneutem Reiben wieder Rhodanwasserstoff zu entwickeln. Die Farbe dieses Gemisches bleibt lange rein weiß, erst nach zwei Tagen beginnt allmählich die Gelbfärbung.

Einfluß des Kaliumbisulfats: Durch weitere Versuche fand ich, daß Kaliumbisulfat je nach seiner Herkunft etwas verschieden mit Rhodaniden reagiert. Ich verwandte reinste Analysenpräparate von E. Merck, Darmstadt und C. F. Kahlbaum, Berlin. Das Mercksche Präparat war feinkörnig, fühlte sich trocken an und erwies sich bei wochenlangem Liegen an der Luft als nicht hygroskopisch; die Kahlbaumschen Präparate waren unter sich sehr ähnlich: grobkristallinisch blättrig, feucht anzufühlen; beim Liegen an der Luft zogen sie Wasser an. Die beiden Kahlbaumschen Präparate wirkten intensiver auf Rhodanide ein, als das Mercksche Präparat: die Gasentwicklung war ungleich stärker, gelbe Produkte entstanden nach dem Mischen

[25]) Um zu diesem Versuche möglichst wasserfreies Salz zu erhalten, wurde kristallisiertes Rhodanbarium im Vakuum über Phosphorpentoxyd vollständig entwässert; es ging in ein porzellanartig weißes, sehr lockeres Pulver über, dessen quantitative Analyse die Zusammensetzung $Ba(SCN)_2$ erwies.

rascher und in größeren Mengen als unter sonst gleichen Bedingungen mit Mercks Präparat. Die Erklärung für dieses verschiedene Verhalten ergab sich aus der Analyse der Bisulfatpräparate. Durch Fällung mit Chlorbarium wurde jedesmal der Gesamtschwefelsäuregehalt ermittelt; je eine zweite Probe wurde vorsichtig bis zum Verschwinden der Schwefelsäuredämpfe, dann unter Zusatz von etwas Ammonkarbonat auf Rotglut bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, und so der Gehalt an Kaliumsulfat festgestellt. Der bei Berechnung auf die angewandte Substanz sich ergebende Rest wurde als Wasser angenommen.

I. Präparat von Kahlbaum, blättrig, hygroskopisch.
II. Präparat von Kahlbaum, blättrig, hygroskopisch.
III. Präparat von Merck, feinkörnig, nicht hygroskopisch.
IV. $KHSO_4$ theoretisch.

Gewogen:

	$KHSO_4$	$BaSO_4$	$KHSO_4$	K_2SO_4
I:	0,2130	0,3560	0,4272	0,2592
II:	0,1295	0,2170	0,7112	0,4396
III:	0,4380	0,7370	1,0261	0,6478

Berechnet:

	% SO_4H_2	% SO_4K_2	% H_2O	Molek.-Verhältn. $SO_4H_2 : SO_4K_2$
I:	36,08	60,67	3,25	1 : 0,95
II:	35,68	61,69	2,63	1 : 0,97
III:	35,16	63,13	1,71	1 : 1,10
IV:	36,01	63,99	—	1 : 1,00

Diesem analytischen Ergebnis entspricht auch das Verhalten der Bisulfatproben: Die Kahlbaumschen Präparate mit einem kleinen molekularen Überschuß an Schwefelsäure sind hygroskopisch und heftiger in der Einwirkung auf Rhodankalium als das Merck-Präparat mit dem kleinen Kaliumüberschuß. Die Wirkung der Kahlbaumschen Präparate auf Rhodanide konnte durch Zusatz von etwas Dikaliumsulfat K_2SO_4 abgeschwächt werden; ein solches Gemisch verhielt sich gegen Rhodanide wie Mercks Präparat: Die Gasentwicklung verlief weniger intensiv, gelbe Produkte bildeten sich in geringerer Menge. — Ein wesentlicher Überschuß von Kaliumbisulfat über das äquimolekulare Verhältnis hinaus fördert die Bildung der gelben Körper, weshalb

für die später zu beschreibenden Darstellungsversuche die Ausgangsprodukte in annähernd äquimolekularen Verhältnissen angewandt wurden[26]).

Es handelte sich nun darum, einen Apparat zu finden, der ein inniges Zusammenreiben pulverförmiger Substanzen im Vakuum, sowie bequeme Ausbeutebestimmungen ermöglichte, dabei aber keine Metallteile enthalten durfte und aus Glas gebaut sein sollte, um den Zersetzungsvorgang stets beobachten zu können.

B. Darstellung gasförmigen Rhodanwasserstoffes.

(Hierzu Tafel II.)

1. Apparate und deren Anordnung.

Aus zahlreichen Versuchen und nach manchen Zwischenstadien ergab sich der auf Tafel II abgebildete Apparat. Er eignet sich besonders für die Darstellung gasförmigen Rhodanwasserstoffs zu irgendwelchen chemischen Zwecken. Der Beschreibung des Apparates sei folgendes vorausgeschickt: zur Verbindung der einzelnen Apparatteile dienen dickwandige Saugschläuche; alle Verbindungen mit Ausnahme jener zwischen *R* und *r* gehen „Glas auf Glas".

1. Trockensystem für Wasserstoff.

Ein reiner und möglichst trockener Wasserstoffstrom war bei den später zu beschreibenden quantitativen Versuchen er-

[26]) Gelegentlich dieser Versuche mit Kaliumbisulfat stellte ich auch solche über das Verhalten anderer trockener Säuren zu trockenen Rhodaniden an:

1. Trockene Borsäure macht weder aus Kalium- noch Bariumrhodanid Rhodanwasserstoff frei.

2. Phosphorpentoxyd wirkt auf wasserfreies Rhodanbarium beim Zusammenreiben an der Luft anfangs nicht ein; in dem Maße jedoch, wie das Phosphorpentoxyd Luftfeuchtigkeit anzieht, entsteht das stechend riechende Gas, das Gemisch färbt sich gelb.

3. Phosphorpentoxyd mit kristallisiertem Rhodanbarium zusammengerieben entwickelt sofort und heftig Rhodanwasserstoff; das Gemisch färbt sich intensiv gelb unter heftiger Dampfentwicklung. In kürzester Zeit ist die Masse dunkelgelb gefärbt und weitgehend zersetzt.

4. Syrupartige Phosphorsäure mit wasserhaltigem Rhodanbarium zusammengerieben liefert zwar Rhodanwasserstoff, aber ebenfalls nur unter starker Gelbfärbung.

forderlich. Der aus einem Kippschen Apparate kommende Wasserstoff wird in der Waschflasche M_1 (nach Müncke) durch Kalilauge gereinigt, dann in der Waschflasche M_2 zur Befreiung von Silbernitrat fällenden Verunreinigungen durch Silbernitratlösung geleitet. Diese Reinigungsmethode ist erforderlich, da die quantitative Bestimmung der Ausbeute durch Einleiten des Gasgemisches in Silbernitrat oder durch Fällen des festen Rhodanwasserstoffs mit Silbernitrat geschieht. Der gereinigte Wasserstoff gelangt nun in die U-Röhre U_1, die im rechten Schenkel mit grobkörnigem, im linken mit feinkörnigem Chlorcalcium gefüllt ist. Nach Durchstreichen dieser Schichten gelangt der Wasserstoff durch das Sicherheitskölbchen V[27]) in die Waschflasche M_3. Diese enthält konzentrierte Schwefelsäure, der etwas Phosphorpentoxyd zugesetzt ist. Um die letzten Spuren Wasserdampf zu entfernen, durchläuft der Wasserstoff in U-Röhre U_2 viele etagenförmig angeordnete Schichten von Phosphorpentoxyd auf Glaswolle[28]). Diese Trocknung hat sich sehr gut bewährt: sie erlaubt, das Phosphorpentoxyd in kleinem Raume auf große Oberfläche zu verteilen und stehende Röhren zu verwenden, während die sonst gebräuchliche Form liegende Röhren bedingt. U_1 und U_2 werden unter den Gummistopfen genügend mit Glaswolle ausgefüllt, um mitgerissenes pulverförmiges Trockenmittel zurückzuhalten. Die Röhren U_1 und U_2 sind mit Gummistopfen verschlossen, die zur Sicherheit an den Glasknöpfen mit Draht befestigt sind.

Für die Rührbewegung erwies sich vorteilhaft, das Trockensystem hängend anzubringen[29]). Um das infolge der Rührbewegungen heftige Pendeln des Trockensystems zu verringern, ist die Schlauchverbindung der Kapillare Cp (an U_2) in feste, nur federnde, aber nicht frei bewegliche Verbindung mit dem

---

[27]) Kölbchen V ist eingeschaltet, um bei Druckänderungen das Übersteigen der Schwefelsäure in die U-Röhre U_1 zu verhüten. Weiterhin setzt sich in V der vom Wasserstoffstrom aus U_1 mitgeführte Chlorcalciumstaub ab. Um jede Spur desselben zurückzuhalten, ist die nach M_3 führende Glasröhre im wagrechten Teile mit Glaswolle ausgefüllt.

[28]) Nach E. W. Morley, Zeitschr. f. physikal. Chem 1896, **20**, 91. Auf Tafel II sind der Deutlichkeit wegen nur 10 Etagen schematisch dargestellt, in Wirklichkeit enthielt jede U-Röhre 20 Etagen.

[29]) Nach Daniel, Zeitschr. anorgan. Chem. 1904, **38**, 257.

Korke *F* gebracht, der seinerseits unbeweglich auf der das Trockensystem tragenden langen Glasröhre befestigt ist. Diese ist von einem an beiden Enden umgebogenen Draht durchzogen, um bei eventuellem Bruch das Herabfallen der Glasgefäße zu verhüten.

2. Entwicklungssystem.

Nach dem Prinzip der Kugelmühle wurden als Reibungsmittel Kugeln verwandt: zuerst Glaskugeln von 2—4 mm Durchmesser, später Porzellankugeln gleichen Durchmessers[30]), endlich hat sich ein Gemisch aus beiden am besten bewährt. Die Kugeln liegen im Entwicklungskolben *E*, der in annähernd horizontaler Lage befestigt wird. Das Entwicklungsgefäß *E* ist ein starkwandiger Kolben aus geblasenem Glase von ca. 300—400 ccm Inhalt. Die beiden Tuben seiner Seitenwand sind mit durchbohrten Gummistopfen verschlossen: der eine Stopfen trägt die Füllröhre *B* (Beschreibung S. 17), der andere die Gasableitungsröhre *A*, deren Kugel zum Zurückhalten festen Pulverstaubes mit Glaswolle ausgefüllt wird. Zur wirksamen Bewegung der Kugeln und zur Zuleitung des Wasserstoffes dient der Rührer *RS*: er besteht aus einer beiderseits offenen Glasröhre *R* (ca. 8 mm Durchmesser) und einem dickwandigen Saugschlauche *S*. Die Röhre *R* ist in dem niederen Gummistopfen *G*, der den Entwicklungskolben *E* verschließt, leicht zu bewegen[31]). Innerhalb des Entwicklungskolbens *E* ist die Glasröhre *R* so abgebogen, daß sie parallel zu dessen Seitenwand und dessen Boden verläuft; das äußere horizontale Stück ist mit dem Saugschlauche *S* vollständig überzogen. Dieser stellt eine notwendige Handhabe zum bequemen Bewegen der Rührerröhre *R* dar und schützt bei deren Bruch die Hand; außerdem bringt er die Röhren *R* und *r* in gasdichte, bewegliche Verbindung. In der Figur ist der Schlauch bei [*ö*] durchbrochen gezeichnet, um zu veranschaulichen, wo die Röhren *R* und *r* in *S* enden.

---

[30]) Von Ehrhardt und Metzger Nachf., Darmstadt zu beziehen.

[31]) Der Stopfen *G* ist kurz, um die leichte Bewegbarkeit der Röhre *R* zu ermöglichen; seine Bohrung wird aus gleichem Grunde mit ganz wenig Glyzerin geschmiert.

3. Leitungswege.

Das entwickelte Rhodanwasserstoffgas gelangt durch Ableitungsrohr *A* und Dreiweghahn *D* in die Vorlage *O*, welche die Absorptionsflüssigkeit enthält. Die Abgase gehen durch das U-Rohr U_3, welches mit Chlorcalcium gefüllt wird, und Hahn H_3 zur Pumpe. Ätzkalk im Turme *Tr* absorbiert die Abgase und schützt dadurch das Quecksilber des Manometers.

Von U_2 führen zwei Wasserstoffwege in den Entwicklungskolben *E*: der eine — die Leitung L_1 — durch Kapillare *Cp* und Hahn H_1, der andere — die Leitung L_2 — durch Hahn H_2 und Füllröhre *B*. Diese zwei Wasserstoffwege erleichtern das Arbeiten.

Leitung L_1: Schließt man Hahn H_2 und öffnet Hahn H_1, so strömt in Leitung L_1 durch den Rührer *RS* ein langsamer Wasserstoffstrom in den Entwicklungskolben *E*. Dieser schwache Wasserstoffstrom, dessen Geschwindigkeit durch Hahn H_1 auch unter Vakuum noch bequem regulierbar ist, soll das gebildete Rhodanwasserstoffgas aus dem Reaktionsgemisch wegführen. Die Verbindung zwischen dem Trockensysteme und dem Rührer *RS* — der Apparatteil *Qu* — sollte nicht starr, sondern allseitig bewegbar sein, um den leichten Gang des Rührers *RS* nicht zu beeinträchtigen. Da Gummi porös ist, konnte — besonders unter Vakuum — für den sorgfältig getrockneten Wasserstoff nur Glas als Leitungsmittel in Betracht kommen. Der Apparatteil *Qu*, eine gewissermaßen „biegsame“ Glasröhre entspricht diesen Anforderungen.

Leitung L_2: Wird Hahn H_1 geschlossen und Hahn H_2 geöffnet, so strömt in Leitung L_2 ein sehr ergiebiger Wasserstoffstrom in den Entwicklungskolben *E*. Dieser starke Wasserstoffstrom dient dazu, den Apparat oder den Kolben *E* rasch mit Wasserstoff zu durchspülen, so im Laufe der Darstellung oder bei Ersatz eines gebrochenen Rührers u. s. w..

2. Arbeitsweise.

1. Vorbereitende Arbeiten.

Die Ausgangsprodukte werden im Verhältnis 1 Rhodanid zu $1^1/_4$ Kaliumbisulfat angewandt: um das feinerkörnige Rhodanid besser zu zersetzen, wird das gröberkörnige Bisulfat in kleinem

Überschusse zugesetzt. Eine definitive Auswahl unter den verschiedenen möglichen Ausgangsprodukten wurde nicht getroffen. Zu jedem Versuche kamen entweder 10 g Rhodankalium oder 15 g kristallisiertes Rhodanbarium (Analysenpräparate von Kahlbaum, Berlin) zur Anwendung. Das fein verriebene Rhodanid füllt man in den leeren Entwicklungskolben *E* und überschichtet es danach mit dem Kugelgemisch. Hierauf wird — wie auf S. 17 beschrieben — die Füllröhre *B* mit dem möglichst feingepulverten Kaliumbisulfat beschickt und vorsichtig auf *E* gesetzt[32]). Herabfallende Mengen Bisulfats sind durch die Kugeln an der Berührung mit dem Rhodanide gehindert. Nach Einsetzen der Silbernitratvorlage *O* wird der komplette Apparat mehrmals mit Wasserstoff gefüllt, dazwischen jedesmal evakuiert. Für die Darstellung wird ein Vakuum von ca. 40 mm bei einem konstanten Wasserstoffstrom von ca. 6—8 Blasen pro Sekunde eingestellt.

2. Darstellung.

Das Rhodanid wird mit Rührer *RS* zwischen den Kugeln verrieben. Dann wird das Bisulfat innerhalb 15—20 Minuten aus der Füllröhre *B* in den Kolben *E* heruntergeklopft unter öfterem Rühren des Kugelgemisches. Bei vorübergehender Ausschaltung der Saugpumpe mit Hahn H_3 und des Wasserstoffstromes ist in Vorlage *O* am Aufsteigen von Gasblasen deutlich die fortschreitende Entwicklung von Rhodanwasserstoff zu erkennen. Unter gelegentlichem Rühren kann man im übrigen die Zersetzung sich selbst überlassen. — Die Vorlage *O* kann mittels des Dreiweghahnes *D* rasch ausgewechselt werden. Er ermöglicht Stellung I: Verbindung des Kolbens *E* mit der Vorlage *O*; Stellung II: Abschluß der Vorlage *O* von Kolben *E*; Stellung III: unter Beibehaltung dieses Abschlusses Luftzutritt in die Vorlage *O*, wobei der Kolben *E* unter Vakuum bleibt. Bei Stellung III kann die Vorlage bequem ausgewechselt werden. Ist dies geschehen, so stellt man Hahn *D* auf Stellung II und evakuiert die neue Vorlage; hierauf kann man bei Hahnstellung I den Versuch fort-

---

[32]) Die umgekehrte Anordnung — Bisulfat in *E*, Rhodanid in *B* — hat sich weniger bewährt, da bei solcher Anordnung das Reaktionsgemisch rascher und stärker gelb wird.

setzen, ohne daß in *E* Druckdifferenzen entstanden oder Luft eintrat.

Die Reaktionsmasse im Entwicklungskolben nimmt anfangs meist eine rosa Farbe an; je nach den Ausgangsprodukten geht diese in verblichen gelb bis tiefgelb über. Diese Farbenunterschiede hängen von den Ausgangsprodukten ab; es ist möglich, Gemische herzustellen, die nach 24 Stunden noch weiß sind, während andere schon nach einer Stunde gelb werden.

Um die Darstellung zu beendigen, gleicht man durch einen raschen Wasserstoffstrom über Leitung L_2 den Druck aus. Der Apparat ist dann auseinandernehmbar, ohne daß Flüssigkeit aus *O* zurücksteigt.

3. Reinheitsprüfung, Ausbeutebestimmung.

Mit dem beschriebenen Apparate wurde eine Reihe Darstellungen gasförmigen Rhodanwasserstoffs ausgeführt. Diese Versuche sollten den qualitativen Befund der Reaktion von Kaliumbisulfat mit Rhodaniden unter exakten Versuchsbedingungen nachprüfen.

1. Reinheitsprüfung.

Das entwickelte Gas wurde zur Prüfung auf Schwefeldioxyd und Ameisensäure im Absorptionsgefäße *O* in Wasser geleitet. Die entstandene Lösung wurde genau mit Natriumkarbonat neutralisiert (Phenolphtaleïn als Indikator) und darauf mit Silbernitratlösung im Überschuß versetzt. Es fiel ein rein weißer Niederschlag aus; beim Kochen in der Silberlösung behielt er seine weiße Farbe bei, was bei Gegenwart von Ameisensäure oder Schwefeldioxyd nicht der Fall gewesen wäre.

Zur weiteren Prüfung auf Schwefeldioxyd wurde das Gas durch Silbernitratlösung geleitet, die im Überschusse vorhanden war. Das Gefäß *O* stand unter Lichtabschluß, wie unten genauer beschrieben. Das Filtrat des Silberniederschlages enthielt Silbernitrat im Überschuß; es wurde nach Zusatz von etwas Salpetersäure einige Zeit gekocht und dann mit Chlorbarium versetzt: die Lösung blieb klar, auch fiel kein Niederschlag von Bariumsulfat aus. Mithin war Schwefeldioxyd nicht vorhanden gewesen.

Die wässerige Lösung des Gases wurde mit Neßlers Reagens auf Ammoniak geprüft: es entstand kein Niederschlag; das aus Bisulfat und Rhodanid entwickelte Gas war also frei von Ammoniak.

Die Gegenwart von Schwefelwasserstoff hätte sich schon durch bräunliche Färbung des Silberniederschlages verraten müssen. Zur weiteren Prüfung darauf wurde das Gas in eine sehr verdünnte Lösung von Kaliumhydroxyd geleitet und diese darauf mit Nitroprussidnatrium versetzt; eine Violettfärbung trat nicht ein. Rhodanwasserstoffgas, welches eineinhalb Stunden nach der Mischung dem Entwicklungskolben entnommen wurde, verursachte ebenfalls keine Violettfärbung.

2. Ausbeutebestimmung.

Zu Ausbeutebestimmungen wurde die Vorlage *O* mit Silbernitratlösung gefüllt. Sie stand vollständig vom Lichte abgeschlossen in einem innen schwarz gestrichenen Kästchen, damit nicht eine durch Verunreinigungen (SH_2, SO_2, HCOOH) bedingte Färbung des in reinem Zustand weißen Silberrhodanids durch dessen Lichtfärbung verdeckt werden konnte. Wenngleich Rhodansilber nicht so lichtempfindlich wie Chlorsilber ist, so macht sich doch auch bei ihm nach längerem Stehen am Lichte eine schwache Violettfärbung bemerkbar. Um zu erproben, wielange ein Gemisch aus 10—20 g Kalium- oder Bariumrhodanid und der entsprechenden Menge Kaliumbisulfat reinen Rhodanwasserstoff liefert, wurde aus einem solchen Gemische bis zu sechs Stunden das entwickelte Gas abgesogen und in Silbernitratlösung geleitet. Um bei der langen Versuchsdauer eine eventuelle Reduktion von Silbernitrat durch den konstant strömenden Wasserstoff zu verhüten, wurde etwa alle 50 Minuten die Silbernitratvorlage *O* gegen eine andere mit frischer Lösung ausgewechselt.

Die erhaltenen Silberniederschläge waren stets rein weiß. Die Hauptmenge fiel in der ersten dreiviertel Stunde aus; nach zwei Stunden war die Entwicklung praktisch erschöpft, was danach noch überging, war wenig, lieferte aber immer noch rein weiße Silberniederschläge. Die vereinigten Silberniederschläge wurden bei gelbem Lichte filtriert, mit sehr verdünnter Salpetersäure, dann mit reinem Wasser kalt ausge-

waschen und hiernach bei 100°, zuletzt über Phosphorpentoxyd getrocknet. Bei Anwendung von 10 g Rhodankalium (oder 15 g kristallisiertem Rhodanbarium) pro Versuch betrug das Gesamtgewicht des bei einer Darstellung innerhalb 2 Stunden ausgefällten Silberrhodanids durchschnittlich 3 g, wovon die Hälfte schon in der ersten halben Stunde ausfällt. Dies entspricht einer Gesamtausbeute von ca. 1 g Rhodanwasserstoff aus 10 g Rhodankalium (oder 15 g $Ba(SCN)_2 \cdot 3\,H_2O$), oder gleich 20%.

Der Silbergehalt dieser von Rhodanwasserstoffgas ausgefällten Silberniederschläge wurde auf folgende Weise ermittelt: Die getrockneten Niederschläge wurden in tiefe Porzellanschiffchen eingewogen und in einer schwerschmelzbaren Röhre bei gelinder Hitze im Wasserstoffstrome sehr vorsichtig niedergeschmolzen. Die Reduktion im Wasserstoffstrome ist nicht unbedingt notwendig, hat aber vor der Verbrennung im Luftstrome den Vorzug, ruhiger, d. h. ohne Verspritzen zu verlaufen. Die Reduktion wurde bei starker, kurz andauernder Glühhitze beendigt; dann wurde mit einem Kohlendioxydstrom der Wasserstoff verdrängt und zuletzt mit einem Luftstrom ein etwaiger Rest organischer Substanz verbrannt. Die erkalteten Schiffchen wurden gewogen und zur Prüfung ihrer Gewichtskonstanz nochmals in den gleichen Gasströmen kurz erhitzt. Nach folgenden Resultaten lag reines Silberrhodanid vor:

I. AgSCN aus $KHSO_4$ + $Ba(SCN)_2 \cdot 3\,H_2O$
II. AgSCN aus $KHSO_4$ + KSCN

	AgSCN gewogen	Gramme Ag gefunden	Gramme Ag berechnet	Prozente Ag gefunden	Prozente Ag berechnet
I.	0,6099	0,3971	0,3965	65,11	65,00
II.	0,5294	0,3446	0,3441	65,09	65,00

Aus all diesen Ergebnissen folgt, daß die Reaktion zwischen Kaliumbisulfat und Kalium- oder Bariumrhodanid reines Rhodanwasserstoffgas in 20%iger Ausbeute ergibt!

Zum Vergleiche wurde ein nach der Methode Rosenheim-Levy dargestelltes Gas in Silbernitratlösung geleitet: eine halbe Minute nach Beginn der Darstellung fiel schon ein gelber, drei Minuten nach Beginn der Darstellung bereits ein schwarzer Silberniederschlag aus. Die Darstellungsweise nach Rosenheim-Levy liefert somit ein verunreinigtes Rhodanwasserstoffgas.

C. Voruntersuchungen zur Darstellung von festem Rhodanwasserstoff.

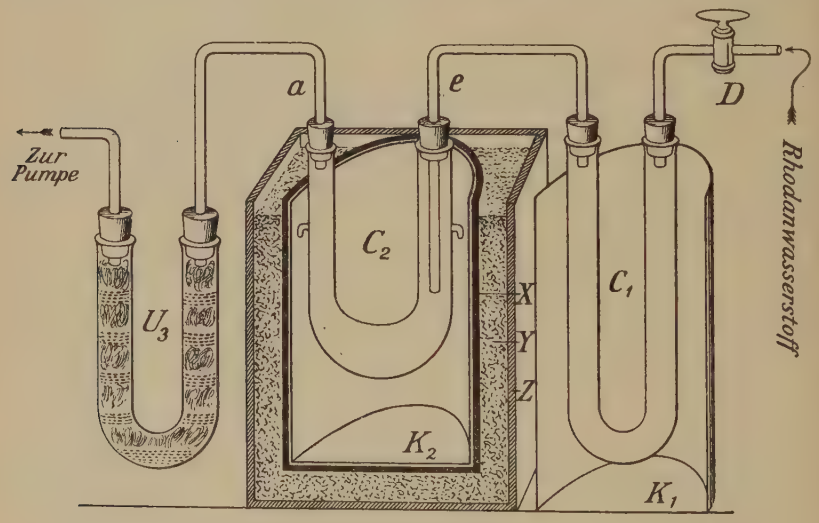
Nachdem die Brauchbarkeit meiner Methode zur Darstellung reinen Rhodanwasserstoffgases nachgewiesen war, konnte zu Untersuchungen über die Darstellung von festem Rhodanwasserstoff übergegangen werden.

1. Fester Rhodanwasserstoff aus getrockneten Ausgangsmaterialien.

Ich versuchte zunächst, festen Rhodanwasserstoff durch Kondensieren eines aus getrockneten Ausgangsmaterialien dargestellten Rhodanwasserstoffgases zu erhalten.

1. Apparat.

Der Apparat entsprach im wesentlichen der Zeichnung auf Tafel II; die Vorlage *O* fiel weg, sie wurde durch das Fig. 3



Massstab 1:5.
Fig. 3.

abgebildete Kondensationssystem ersetzt. In dem langen U-Rohr C_1 kann der Gasstrom vorgekühlt werden. C_1 steht in dem zylindrischen Blechgefäß K_1. C_1 K_1 wird nur bei Ver-

suchen mit Vorkühlung eingeschaltet. — Das in der Biegung stark aufgeblasene U-Rohr C_2 dient als Kondensationsgefäß für Rhodanwasserstoff; es befindet sich in dem zylindrischen Blechgefäß K_2, das in der Holzkiste Z mit Asbest X und Torfmull Y isoliert ist. X, Y, Z, K_1, K_2 sind im Schnitt dargestellt. K_2 wird bis zur Höhe der Glashäkchen (an C_2) mit Alkohol gefüllt, dessen Kühlung durch feste Kohlensäure bewirkt wird. Der eine Schenkel des U-Rohres C_2 ist weit, um Flüssigkeiten bequem ein- und ausgießen zu können. Während der Darstellung von Rhodanwasserstoff ist C_2 mit reinen Gummistopfen verschlossen, in deren Bohrungen die zu- und abführenden Röhren e und a sitzen. e ragt tief in den Schenkel von C_2 hinab, um das Rhodanwasserstoffgas auf den am stärksten gekühlten Teil von C_2 aufströmen zu lassen. Dieser liegt natürlich unterhalb des Alkoholniveaus. Diese Anordnung hat folgenden Zweck: der aus dem Kühlalkohol herausragende Teil von C_2 ist, da er dem — 40° kalten Alkohol sehr nahe ist, bereits schwach gekühlt. In dieser Zone durchläuft das Rhodanwasserstoffgas Temperaturen nahe dem Schmelz- und Zersetzungspunkt der festen Säure. Eventuelle Zersetzungsprodukte aus dieser Temperaturzone lagern sich infolge obiger Anordnung nur in e, aber nicht in C_2 ab. Auch wird vermieden, daß sich fester Rhodanwasserstoff in dem aus dem Kühlalkohol herausragenden Teil von C_2 absetzt. — Um bei quantitativer Bestimmung im Kondensationsgefäß C_2 Flüssigkeiten abwägen zu können, sind seine beiden Schenkel durch eingeschliffene Glasstopfen luftdicht verschließbar; zur Befestigung eines Aufhängedrahts sind zwei Glashäkchen angeblasen. — Das U-Rohr U_3 ist mit Phosphorpentoxyd auf Glaswolletagen gefüllt, um zurücksteigenden Wasserdampf zu absorbieren,

2. Arbeitsweise.

Zur Darstellung festen Rhodanwasserstoffs sollte bei diesen Versuchen die Anwesenheit von Wasser im Apparat und in den Ausgangsmaterialien ausgeschlossen werden. Während nun die Befreiung des Apparats von Wasserdampf durch genügendes Ausspülen mit trockenem Wasserstoffgas ermöglicht ist, macht die völlige Trocknung der Ausgangsmaterialien — Rhodankalium

und Kaliumbisulfat — Schwierigkeiten. Die nächstliegende Methode, Entwässerung dieser Salze durch Schmelzen, ist zumal bei Rhodankalium wegen der dabei entstehenden Zersetzungsprodukte zu verwerfen. Deshalb wurde versucht, durch tagelanges Lagern über Phosphorpentoxyd im Vakuumexsikkator die Substanzen zu entwässern, wobei durch öfteres Pulvern für die Erneuerung der Oberfläche gesorgt wurde. Es war anzunehmen, daß beim Bisulfat die Entwässerung auf diese Weise nicht quantitativ gelingen würde. Trotzdem wurden die nachfolgend beschriebenen Versuche mit so vorbereiteten Substanzen angestellt, um zu sehen, ob diese Art der Trocknung für die Gewinnung festen weißen Rhodanwasserstoffs genüge.

Nach der Füllung des Kolbens E und der Röhre B wird durch den fertig zusammengestellten Apparat eine Stunde lang ein trockener Luftstrom, eine weitere halbe Stunde ein trockener Wasserstoffstrom gesogen; dann wird evakuiert und ein konstantes Vakuum von 40 mm bei einem konstanten Wasserstoffstrom hergestellt. Nun erst werden die Gefäße C_1 und C_2 gekühlt, C_2 mit Alkohol und fester Kohlensäure auf -40^0, bei Anwendung des Vorkühlrohres C_1 dieses mit Eis und Wasser auf 0^0 bis 4^0. K_2 wird bis zur Höhe der Glashaken von C_1 mit Alkohol gefüllt. Bei Versuchen ohne Vorkühlung fällt der Apparat $K_1 C_1$ weg, es wird nur in K_2, wie angegeben, gekühlt. Sind die Ausgangsprodukte vollständig entwässert und ist der Apparat von Wasserdampf befreit, so darf sich nach erfolgter Kühlung vor der Entwicklung von Rhodanwasserstoff weder in C_1 noch in C_2 beim Durchströmen von trockenem Wasserstoff ein reifartiger Eisbeschlag absetzen. —

Nach diesen Vorbereitungen wird das Rhodanid mit den Kugeln verrieben, dann das Bisulfat rasch heruntergeklopft und nun unter öfterem Rühren der Kugeln ein ergiebiger Rhodanwasserstoffstrom freigemacht. Im Kondensationsgefäße C_2 setzt sich ein festes Kondensat in Sternchen kristallisiert ab. Die Darstellungen wurden meist in diesem Stadium beendigt und das Kondensat wurde rasch mit Wasser von Zimmertemperatur gelöst. Die Farbe des festen Kondensats hing davon ab, ob die Versuche mit oder ohne Vorkühlung gemacht wurden.

3. Versuche ohne Vorkühlung.

Bei diesen Versuchen schied sich vor Beginn der Rhodanwasserstoffentwicklung regelmäßig im Kondensationsgefäß C_2 nach dessen Kühlung ein reifartiger Eisbeschlag ab. Wahrscheinlich geben die im trockenen Wasserstoffstrome liegenden Ausgangsprodukte Spuren von Feuchtigkeit ab; dies ist schon daraus zu schließen, daß die Pulver beim Liegen im trockenen Wasserstoffstrome etwas zusammenbacken[33]). Das feste Kondensat setzte sich in C_2 nicht rein weiß ab, sondern es war — besonders an der Eintrittsstelle des Gasstromes in den gekühlten Teil von C_2 — stellenweise gelbstichig[34]). Sofort nach der Darstellung mit Wasser von Zimmertemperatur versetzt, löste sich das Kondensat klar. Blieb das feste Kondensat jedoch einige Zeit in der Kühlung unter Luftzutritt stehen, so wurde es immer stärker gelb; dieses gelbe Produkt löste sich nicht mehr in Wasser.

4. Versuche mit Vorkühlung.

Der Zweck der Vorkühlung war, den im Gasstrom wahrscheinlich enthaltenen Wasserdampf schon in C_1 möglichst niederzuschlagen. Infolge dieser Anordnung traten die obenerwähnten reifartigen Eisbeschläge in C_2 nur mehr in sehr geringer Menge auf. Die Versuche ergaben folgendes: Im Vorkühlrohr C_1 entstand eine tiefrote Flüssigkeit, die mit Eisenchlorid eine intensive Rhodanreaktion gab. Im oberen Teil des Kondensationsgefässes C_2 schied sich festes Kondensat schwach gelblich, im unteren Teil jedoch rein weiß ab. Die wässerige Lösung dieser festen Kondensate wurde mit Silbernitrat im Überschuß gefällt, die etwas gelbstichigen Niederschläge wurden gewaschen, getrocknet und gewogen. Die durchschnittliche Versuchsausbeute betrug ca. 2,7 g Silberrhodanid, entsprechend 0,9 g festem Rhodanwasserstoff. Der Silbergehalt dieser etwas gelblichen Silbersalze wich nicht merklich von dem des Rhodansilbers ab, wie folgende Analyse zeigt:

---

[33]) In speziellen Versuchen wurde nachgewiesen, daß der im Trockensystem getrocknete Wasserstoff für sich allein in dem auf — 40° gekühlten Gefäß C_2 keinen Eisbeschlag hervorruft, wobei Voraussetzung ist, daß der Apparat gut schließt. Ein so vorgetrockneter Wasserstoffstrom ist also quantitativ wasserfrei.

[34]) Im Einleitungsrohr c schieden sich geringe Mengen festen gelben Kondensates ab.

AgCNS	Gramme Ag		Prozente Ag	
gewogen	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
0,4940	0,3222	0,3211	65,22	65,00

5. Quantitative Versuche.

Da in C_2 schon vor Beginn der Kondensation reifartige Eisbeschläge saßen, war anzunehmen, daß die festen Kondensate wasserhaltig waren, also nicht 100% Rhodanwasserstoff enthielten. Den Gehalt an Rhodanwasserstoff suchte ich durch eine quantitative Untersuchung des abgewogenen festen Kondensates zu ermitteln. Direktes Abwiegen desselben ist wegen seiner Empfindlichkeit gegen Wärme und Wasserdampf nicht möglich, weshalb folgendermaßen verfahren wurde:

Vor dem Versuche wird an einer Platindrahtschlinge das leere Kondensationsgefäß C_2 mit aufgesetzten Glasstopfen gewogen. Dann werden die eingeschliffenen Glasstopfen abgenommen und durch rote Gummistopfen, *a* und *e* tragend, ausgetauscht; hierauf wird das Kondensationsgefäß so vorbereitet in den fertigen Apparat eingesetzt. Nun werden die Darstellungen in der oben beschriebenen Weise durchgeführt. Hat sich in C_2 eine genügende Menge festen Kondensates abgesetzt (ca. 0,25 g, mehr war wegen des später zu fällenden voluminösen Silberniederschlages nicht zu empfehlen), so wird bei Stellung III des Hahnes *D* die Darstellung beendigt und nach Abnahme der Gummistopfen das feste Kondensat mit einer „bekannten Menge Wassers“ (über deren Bestimmung siehe unten) von Zimmertemperatur versetzt. Nach Zugabe des Wassers wird C_2 sofort mit den Glasstopfen verschlossen. Sobald das Kondensat gelöst ist, nimmt man C_2 aus K_2 heraus, und wiegt nach Temperaturausgleich das System = Kondensationsgefäß mit Platindrahtschlinge und Glasstopfen + festes Kondensat + bekannte Menge Wasser = ab. Das Gewicht des festen Kondensats ist daraus leicht zu berechnen.

Das Gewicht des zur Lösung der Säure dienenden Wassers wird durch Differenzwägung mit einer Hahnpipette bestimmt. Sie besteht aus einer mit zwei gut schließenden Glashähnen versehenen Kugelröhre (50 ccm), deren beide Enden durch aufgeschliffene Glaskappen luftdicht abschließbar sind. Diese Pipette wird mit Wasser gefüllt und dann mit aufgesetzten Kappen vor und nach Entnahme des zur Lösung der Säure dienenden Wassers

gewogen. Die Glaskappen werden nur während der Entnahme des Wassers abgenommen und sind danach sofort wieder aufzusetzen. Dabei ist besonders darauf zu achten, daß kein Wasser in den Kappenschliff gelangt, da sonst durch Verdunsten während der Wägung beträchtliche Fehler entstehen. Die Differenz beider Wägungen ergibt die verbrauchte Wassermenge.

In der so beschriebenen Weise führte ich zwei quantitative Versuche aus: einen ohne Vorkühlung, einen mit Vorkühlung. Der erstere lieferte ein gelbliches Kondensat, der letztere ein fast weißes Kondensat, beide in Wasser vollständig und klar löslich. Um den Gehalt der festen Kondensate an Rhodanwasserstoff zu ermitteln, wurden die gewogenen Lösungen noch im Kondensationsgefäß C_2 sofort mit Silbernitrat im Überschuß gefällt. Die Niederschläge von Silberrhodanid wurden im Gooch-Neubauer-Platintiegel filtriert, mit schwach salpetersaurem Wasser dann mit reinem Wasser, zuletzt mit Alkohol gewaschen und im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Auf die möglichen Fehlerquellen der benutzten Bestimmungsmethode wird erst später eingegangen werden (siehe Seite 58), da es sich hier nur um den Vergleich zweier Zahlenwerte handelt, welche nach der gleichen Methode bestimmt werden. Aus der Tabelle

	Gewicht des in Lösung befindlichen festen Kondensates	AgSCN gewogen	HSCN berechnet aus gewogenem AgSCN	Gehalt des festen Kondensats an: HSCN	H_2O
Versuch ohne Vorkühlung	0,2898	0,7523	0,2676	92,17 %	7,83 %
Versuch mit Vorkühlung	0,2400	0,6560	0,2331	97,13 %	2,87 %

ist folgendes ersichtlich:

Das erhaltene feste Kondensat war nicht wasserfrei; ohne Vorkühlung entstand ein Kondensat mit 92 % Rhodanwasserstoff, mit Vorkühlung konnte ein Kondensat mit 97 % Rhodanwasserstoff erhalten werden. Durch die Vorkühlung wurde dem Gas-

strome also ein beträchtlicher Teil des mitgeführten Wasserdampfes entzogen. Der Wassergehalt des Rhodanwasserstoffgases scheint von wesentlichem Einflusse auf die Farbe des festen Kondensates zu sein, denn die 92%ige Säure war gelblich, die 97%ige Säure dagegen fast weiß.

Nachdem der verwendete Wasserstoff quantitativ wasserfrei befunden worden war (siehe Anmerkung 33), konnte der Wassergehalt der festen Kondensate nur den zur Darstellung benutzten Materialien: Rhodankalium und Kaliumbisulfat Kahlbaum entstammen, die somit trotz sorgfältiger Trocknung über Phosphorpentoxyd doch nicht vollständig wasserfrei waren. Es lag nun nahe, statt des hygroskopischen Rhodankaliums das nicht hygroskopische wasserfreie Rhodanbarium $Ba(SCN)_2$ als Ausgangsmaterial zu erproben; es wurde in Reaktion gebracht mit wochenlang über Phosphorpentoxyd gehaltenem Kaliumbisulfat Merck. Dieses sehr wasserarme Reaktionsgemisch blieb längere Zeit rein weiß; es lieferte nur wenig Rhodanwasserstoff, viel weniger, als Rhodankalium in Verbindung mit Kaliumbisulfat Kahlbaum ergibt.

6. Resultate.

Die Trocknung der Ausgangsmaterialien über Phosphorpentoxyd genügt nicht, die feste Säure wasserfrei zu erhalten. Mit noch trockeneren Reaktionsgemischen werden schlechte Ausbeuten erhalten. Wasser wird daher wahrscheinlich unerläßlich sein, um überhaupt eine Reaktion zwischen den beiden pulverförmigen Substanzen herbeiführen zu können. Für eine gute Ausbeute ist daher ein gewisser Feuchtigkeitsgrad der Ausgangssubstanzen geradezu notwendig. Das Verfahren, die Ausgangsmaterialien eigens vorzutrocknen, ist deshalb nicht zu empfehlen und wurde für die Folge nicht mehr angewendet.

2. Fester Rhodanwasserstoff aus getrocknetem Rhodanwasserstoffgas.

Nachdem damit zu rechnen war, daß aus den Ausgangsmaterialien wohl stets nur ein wasserhaltiges Rhodanwasserstoffgas frei zu machen sein wird, konnte fester wasserfreier Rhodanwasserstoff nur dann gewonnen werden, wenn es gelang, das

wasserhaltige Gas quantitativ zu trocknen. Es handelte sich nun um ein geeignetes Trockenmittel, das Rhodanwasserstoff chemisch nicht verändert.

1. Wasserfreie Oxalsäure.

Zunächst erprobte ich die Trockenwirkung wasserfreier Oxalsäure. Die sublimierte Säure absorbiert ziemlich lebhaft Wasser: Ein feuchter Luftstrom ging 5 Stunden durch ein 30 cm langes, $1^1/_2$ cm weites mit sublimierter Oxalsäure gefülltes Rohr. Ein am Austrittsende angesetztes gewogenes Chlorcalciumrohr nahm in dieser Zeit nur 2,5 Milligramm zu. Die Oxalsäure übte auf das Rhodanwasserstoffgas chemisch keinen Einfluß aus, was folgender Versuch zeigt. Das aus Rhodanammonium und Bisulfat erhaltene Gas wurde über sublimierte Oxalsäure, darauf über trockenes Bleirhodanid und danach in Silbernitratlösung geleitet. Die Silbernitratlösung wurde nach je einer halben Stunde erneuert. Die Silberrhodanidniederschläge aus drei derartig nacheinander gefällten Lösungen wurden in der früher beschriebenen Weise untersucht, sie wiesen Silbergehalte von 65,16%, 65,15%, 65,08% (theoretisch 65,00%) auf. Da diese Niederschläge zudem rein weiß waren, lag reines Rhodansilber vor. Das vorgelegte Bleirhodanid hatte sich nicht dunkel gefärbt, ein weiterer Beweis dafür, daß eine Zersetzung des Rhodanwasserstoffes durch die Oxalsäure unter Bildung von Schwefelwasserstoff nicht eingetreten war.

Dann untersuchte ich das verwendete Präparat sublimierter Oxalsäure im Wasserstoffstrom unter vermindertem Druck, also unter den für die Darstellung festen Rhodanwasserstoffes notwendigen Bedingungen. Die Oxalsäure gab hierbei sieben Stunden lang Wasser ab! Daraus folgt: Das Präparat war teilweise schon wasserhaltig, es vermag aufgenommenes Wasser im Vakuum nicht festzuhalten; anscheinend ist der Dampfdruck des Hydratwassers der Oxalsäure größer als der niedere Druck im Apparat. Auf Grund dieses Verhaltens konnte wasserfreie Oxalsäure nicht als Trockenmittel in Betracht kommen.

2. Bortrioxyd.

Nach Lorenz[35]) soll Bortrioxyd Wasser ziemlich lebhaft binden. Auf Rhodanwasserstoff scheint Bortrioxyd chemisch keinen

[35]) Liebigs Annalen 247, 226.

Einfluß auszuüben: Ich leitete Rhodanwasserstoffgas zuerst über gepulvertes Bortrioxyd und hernach in Silbernitratlösung. Drei in dieser Weise hergestellte Proben von Silberrhodanid wurden wie früher untersucht; sie enthielten 64,93 %, 64,99 %, 65,03 % Ag, was mit der Theorie 65,00 gut übereinstimmt. — Wie ich mich durch besondere Versuche überzeugte, wird von glasklarem Bortrioxyd aufgenommenes und als Borsäure festgelegtes Wasser auch im Vakuum festgehalten. — Dann leitete ich einen feuchten Luftstrom $2^1/_2$ Stunden lang durch zwei gewogene U-Röhren. Die erste enthielt Bortrioxyd in Pfefferkorngröße (aus Platten geschmolzener Borsäure gewonnen), die zweite enthielt Chlorcalcium. Die Gewichtszunahme in dieser Zeit betrug für das Bortrioxydrohr 26 mg, für das Chlorcalciumrohr 6 mg. Die vorher glasklaren Bortrioxydstückchen waren während des Versuches milchig trüb geworden. Zu einem analogen Versuche benutzte ich gepulvertes Bortrioxyd von Kahlbaum, Berlin; nach $1^1/_2$ Stunden waren Gewichtszunahmen von 51 mg für das Bortrioxydrohr und 28 mg für das Chlorcalciumrohr festzustellen. Bortrioxyd entzieht demnach Gasströmen zwar Feuchtigkeit, aber nicht mit der für meine Zwecke notwendigen Geschwindigkeit. — Trotz dieser wenig aussichtsreichen Ergebnisse versuchte ich, ob sich das Rhodanwasserstoffgas vielleicht durch eine lange Schicht fein gekörnten Bortrioxyds trocknen ließe. Die Trocknung war jedoch ungenügend, in C_2 schied sich etwas Eis ab und das feste Kondensat war gelbstichig.

3. Phosphorpentoxyd.

Mit diesem Trockenmittel, das eine starke Wasseranziehung auch bei niedrigem Gasdrucke mit fester chemischer Bindung des aufgenommenen Wassers vereinigt, hatte ich schon früher orientierende Vorversuche angestellt, dabei aber sehr wenig aussichtsreiche Resultate erhalten. In Berührung mit dem damals verwendeten gewöhnlichen Handelspräparate von Kahlbaum, Berlin veränderte sich das Rhodanwasserstoff-Wasserstoff-Gasgemisch derart, daß es in Silbernitratlösung rasch sich braun färbende Niederschläge hervorrief, deren Silbergehalt bis 67 % (theoretisch 65 %) anstieg. Nach den mißlungenen Trocknungsversuchen mit Oxalsäure und Bortrioxyd kam ich wieder auf Phosphorpentoxyd zurück, verwandte aber diesmal das reinste im Handel erhält-

liche Präparat: „*Acidum phosphoricum anhydr. albiss. pro analysi*“, aus der Chemischen Fabrik E. Merck, Darmstadt. Dieses Präparat ist schneeweiß und staubartig pulverig. Es verhielt sich nun wesentlich anders: ich ließ das Rhodanwasserstoffgas bei einem Versuche vier Stunden lang über dieses, auf Glaswolle in einem langen U-Rohr fein verteilte Oxyd streichen, und leitete es danach von Zeit zu Zeit zur Kontrolle in Silbernitratlösung ein; es bildeten sich von Anfang bis zu Ende des Versuches stets rein weiße Silberniederschläge mit Silbergehalten von 65,00% bis 65,18% Ag. Das Phosphorpentoxyd selbst färbte sich nur an der Eintrittsstelle des Gases deutlich gelb, im übrigen Teil des U-Rohres behielt es seine rein weiße Farbe fast vollständig, im Gegensatz zu jenem zuerst angewandten Präparat, das überall Gelbfärbung zeigte. Damit scheint bewiesen: Reines Phosphorpentoxyd verhält sich gegen Rhodanwasserstoff indifferent; die gegenteiligen Erfahrungen beruhten auf Verunreinigungen des Pentoxyds, die sich entweder dem Gasstrome beimengen oder eine Zersetzung des Rhodanwasserstoffgases bewirken.

Den allerstrengsten Reinheitsproben, wie sie Shenstone und Beck[36]) angeben, genügte allerdings auch das Phosphorpentoxyd „Merck albiss. pro analysi“ noch nicht, da es beim Erhitzen mit Silbernitratlösung diese reduzierte. Doch ist die Darstellung absolut reinen Pentoxyds nach der von jenen Autoren angegebenen Methode — Destillation im Sauerstoffstrome über Platinschwamm — eine so zeitraubende und kostspielige Arbeit (zumal bei meinem großen Bedarf), daß ich zunächst darauf verzichtete. Auch schien es mir wichtig, bei den Darstellungen von festem Rhodanwasserstoff womöglich ein allgemein zugängliches Handelsprodukt zu verwenden.

Nach diesen Versuchen war die Verwendbarkeit reinen Phosphorpentoxyds Merck als Trockenmittel erwiesen. In einer Reihe von Darstellungen festen Rhodanwasserstoffs erprobte ich nun die Trockenwirkung des Präparats. Die Versuche wurden mit Kaliumbisulfat Kahlbaum und Rhodankalium angestellt, welche Präparate nicht durch Phosphorpentoxyd vorgetrocknet wurden, sondern so benutzt wurden, wie sie in den Vorratsgefäßen enthalten waren. Der Apparat entsprach den

[36]) Journ. of the Chemical Society, Transactions, London 1893, 63, 475.

Darlegungen auf S. 38/39; zwischen Hahn *D* und dem Kondensationssystem (Fig. 3) wurden **U**-Röhren eingeschaltet, welche das Phosphorpentoxyd Merck enthielten. Die Farbe der erhaltenen festen Kondensate hing von der Art der Füllung dieser Röhren ab:

Versuche ohne Glaswolletagen: Zuerst glaubte ich im Interesse einer das Pentoxyd schonenden raschen Einfüllung Glaswolletagen umgehen zu können und schaltete deshalb drei **U**-Röhren, welche Pentoxyd Merck in dünner Schicht enthielten, horizontal ein. Durch die Einschaltung dieser Trockenröhren erwies sich die Vorkühlung als überflüssig! Die Bildung der roten Flüssigkeit in C_1 (S. 41) blieb aus, dafür schieden sich geringe Spuren festen Rhodanwasserstoffs in C_1 ab. Das feste Kondensationsprodukt in C_2 war noch nicht ganz rein weiß, wenigstens hielt es sich nicht bis zu Ende der Darstellung weiß. Nach meiner Ansicht mußte daher die Trockenwirkung gesteigert werden, ein Effekt, der auch durch Einschaltung von fünf liegenden Pentoxydröhren nicht zufriedenstellend erreicht wurde. Noch mehr Röhren zu verwenden, war wegen des für eine gute Ausbeute unvorteilhaften großen Röhrenvolumens nicht zweckmäßig.

Versuche mit Glaswolletagen: So blieb nur das eine Mittel, dem Pentoxyd durch Glaswolletagen eine möglichst große Oberfläche zu geben. Die Gefahr, daß bei dieser etwas umständlichen Art der Röhrenfüllung das Pentoxyd vorzeitig Wasser anzieht, lag vor, war aber bei einiger Übung im Einfüllen leicht zu vermeiden. Die Versuche wurden zuerst mit drei, später mit zwei senkrecht stehenden **U**-Röhren mit Pentoxydglaswolletagen angestellt. Das Vorkühlsystem K_1 C_1 wurde, da überflüssig, nicht mehr eingeschaltet. Öfters gelang es nun, den in C_2 kondensierten festen Rhodanwasserstoff bis zu Ende der Darstellung durchaus rein weiß zu halten. Bei manchen Versuchen aber zeigte er von Anfang an eine minimal gelbstichige Tönung, die von rein weiß allerdings nur mehr ein speziell hierin geübtes Auge zu unterscheiden vermochte!

Versuche mit Gaswolletagen; Kondensationsmethode: Die besten Erfolge erreichte ich schließlich durch folgendes Verfahren: das Rhodanwasserstoffgas wird nach und nach und jedesmal nur in kleinen Partien entwickelt, getrocknet, kondensiert. Das entwickelte Gas wird in zwei senkrecht stehenden

U-Röhren (Tafel III, T_1 und T_2) — die mit Phosphorpentoxyd auf Glaswolletagen gefüllt sind — getrocknet. Durch geeignete Hahnstellungen (Apparat Tafel III) wird jedesmal erreicht, daß die entwickelte kleine Menge Rhodanwasserstoffgas einige Minuten in den Trockenröhren stehen bleibt, bevor sie in das gekühlte Kondensationsgefäß eintritt. Diese Art der Kondensation veranlaßte die Konstruktion eines eigenen Apparates zur Darstellung festen Rhodanwasserstoffs, der im folgenden Abschnitt näher beschrieben ist. Es möge hier erwähnt werden, daß eine absolute Sicherheit, mit dieser Methode rein weißen Rhodanwasserstoff — *rein weifs im strengsten Sinn des Wortes* — stets zu erhalten, nicht gegeben ist. Trotz aller Vorsicht kann mitunter ein nicht ganz rein weißes, sondern minimal gelbstichig getöntes Präparat zustande kommen. Ob diese Unsicherheit in der überhaupt großen Zersetzlichkeit des festen Rhodanwasserstoffes begründet ist, oder an einer Art Polymerisation liegt, oder ob sie vielleicht durch Verwendung des absolut reinen, im Sauerstoffstrome destillierten Phosphorpentoxyds sich würde vermeiden lassen, konnte bis jetzt nicht einwandfrei festgestellt werden. Eine möglichst quantitative Befreiung des Gasstromes von Wasserdampf ist jedenfalls für die Güte des schließlich erhaltenen festen Rhodanwasserstoffs vorteilhaft. Vielleicht ist auch noch ein anderer, bis jetzt nicht bekannter Faktor mit von Bedeutung. Tatsache indessen ist, daß auch schwach gelblich getönte Kondensate von festem Rhodanwasserstoff die normale empirische Zusammensetzung nach der Formel HCNS aufweisen.

D. Darstellung festen wasserfreien Rhodanwasserstoffs.

(Hierzu Tafel III.)

1. Apparate und deren Anordnung.

Der Apparat für die Darstellung wasserfreien festen Rhodanwasserstoffs ist auf Tafel III dargestellt und besteht aus folgenden Teilen: 1. Trockensystem für Wasserstoff; 2. Entwicklungssystem für Rhodanwasserstoff; 3. Trockensystem für Rhodanwasserstoff; 4. Kondensationssystem; 5. Leitungswege.

1. Trockensystem für Wasserstoff.

Das Trockensystem für Wasserstoff ist, trotzdem das Rhodanwasserstoff-Wasserstoff-Gasgemisch vor der Kondensation eigens getrocknet wird, doch notwendig, da im Laufe der Darstellung ein reiner trockener Wasserstoffstrom öfters gebraucht wird. Es wurde unverändert aus dem auf Tafel II dargestellten Apparate übernommen, besteht also aus den dort abgebildeten Gefäßen: drei Waschflaschen (M_1, M_2, M_3), zwei Trockenröhren (U_1, U_2) und einem Sicherheitskölbchen (V). Auf Tafel III wurde hiervon nur das **U**-Rohr U_2 dargestellt. Nähere Beschreibung Seite 31.

2. Entwicklungssystem für Rhodanwasserstoff.

Auch dieses wurde unverändert aus Apparat Tafel II übernommen. Nähere Beschreibung Seite 32.

3. Trockensystem für Rhodanwasserstoff.

Es besteht aus den beiden **U**-Röhren T_1 und T_2, dem Sicherheitskölbchen V_1 und der Kapillare Cp_1. Die **U**-Röhren T_1 und T_2 mit eingeschliffenen Glasstopfen tragen seitlich angeschmolzen Ein- und Ausleitungsröhren. Die Glasstopfen sind innen hohl. Ihre Wandung ist im angeschliffenen Teile an einer Stelle durchbohrt. Dieses Bohrloch (3 mm) im Stopfen liegt in gleicher Höhe mit der Ein- und der Ausleitungsröhre des **U**-Rohres. Der Innenraum des **U**-Rohres steht nur dann mit der Ein- oder Ausleitungsröhre in Verbindung, wenn der Glasstopfen in seinem Schliffe so gedreht wird, daß sein Bohrloch an die Einmündungsstelle der Zu- oder Ableitungsröhre anschließt. In jeder anderen Stellung schließt der Glasstopfen den Innenraum des **U**-Rohres überhaupt völlig ab. Die **U**-Röhren T_1 und T_2 werden jede mit ca. zwanzig Etagen aus Phosphorpentoxyd „Merck, albiss. pro analysi“ auf Glaswollebauschen gefüllt. Diese Füllung ist vor jedem Versuche zu erneuern[37]). — Das Sicherheitskölbchen V_1

[37]) Der Deutlichkeit halber sind die Röhren T_1, T_2 auf Tafel III leer eingezeichnet. — Die Glasstopfen von T_1, T_2 sind schon vor der Füllung gut einzudichten. Während des Einfüllens schützt man die schon eingefetteten Schliffstellen der Trockenröhren durch Papiermanschetten vor Glaswollfasern; solche sind nämlich aus dem gefetteten Schliff schwierig zu entfernen, Fasern im Schliffe beeinträchtigen seinen guten Schluß.

dient als Reinigungskammer. Infolge Druckdifferenzen führt der Gasstrom öfters Phosphorpentoxydstaub und Glaswollefasern aus der U-Röhre T_2 mit fort, dieser Staub lagert sich in V_1 ab. Letzte Reste desselben werden zudem am weiteren Vordringen durch die Kapillare Cp_1 gehindert. Diese soll auch die Geschwindigkeit des Gasstromes verlangsamen. Das Sicherheitskölbchen ist in der auf Tafel III dargestellten Weise einzuschalten, also nicht umgekehrt; in den wagrechten Schenkel des rechts angeblasenen (langen) Einleitungsrohres wird etwas Glaswolle eingelegt, die Phosphorpentoxydstaub zurückhalten soll.

4. Kondensationssystem für Rhodanwasserstoff.

Die Kondensation des festen Rhodanwasserstoffes kann entweder im vorderen U-Rohre C oder im hinteren U-Rohre c erfolgen. Diese Kondensationsgefäße sind an der U-förmigen Biegung bauchig aufgeblasen, der rechte Schenkel ist weiter als der linke (Dimension 150 × 16 × 12 mm, 100 ccm Inhalt). Diese beiden Kondensationsgefäße stehen in dem annähernd kubischen Blechgefäße K, das den durch feste Kohlensäure auf — 30° bis — 40° gekühlten Alkohol aufnimmt und zur guten Isolierung in die Holzkiste Z mit Torfmull Y und Asbestpappe X eingebettet ist. Die zuleitenden Röhren N und n enden erst in der Mitte der Kondensationsgefäße, also unterhalb des Alkoholniveaus: dies, um den festen Rhodanwasserstoff möglichst im bauchigen Teile des Kondensationsgefäßes, also im Bereiche guter Kühlung abzusetzen. Da sich aber stets ein kleiner Teil des Kondensates in C (oder c) schon im Bereich der Oberfläche des Kühlalkoholes, also in einer minder gut gekühlten Zone absetzt, so ist es empfehlenswert, im Laufe der Darstellung das Alkoholniveau mehrmals etwas zu erhöhen durch Unterschieben von Brettchen unter die Kiste Z. — Die Abgase gehen durch das U-Rohr U_3 — mit Phosphorpentoxyd „Merck“ auf Glaswolletagen gefüllt — und den Turm Tr — mit Ätzkalk gefüllt — zur Pumpe.

5. Leitungswege.

Der Apparat enthält eine Reihe von zu- und abführenden Leitungen. Diese anscheinend komplizierten Verbindungen haben sich in vielen Versuchen aus praktischen Bedürfnissen heraus entwickelt.

a) Luftzuleitung: Die Luftzuleitung in die Kondensationsgefäße erfolgt durch den Lufthahn *HL*. Er ist bei jedem Versuche schon von Beginn an geschlossen; er wird nur geöffnet, wenn nach Beendigung der Kondensation der Wasserstoff in *C* (oder *c*) durch Luft verdrängt werden soll oder überhaupt das Vakuum in *C* rasch während des Versuches aufgehoben werden soll, wie z. B. beim Auswechseln des Kondensationsgefäßes. Für dieselben Manipulationen in *c* kann dieser Hahn nach Verschluß von *N* über den Umweg *HII* und *hII* benutzt werden.

b) Leitung *D* und Hahn *HE* (direkte Rhodanwasserstoffableitung): Der Entwicklungskolben *E* steht durch das Ableitungsrohr *D*[38]) und den Hahn *HE* direkt in Verbindung mit dem Trockenturm *Tr* und der Luftpumpe. Diese Leitung ist vor Beginn und während der Dauer der Gasentwicklung stets durch den Hahn *HE* abgeschlossen. Sie dient zum raschen Evakuieren des Entwicklungsgefäßes vor Versuchsbeginn; sie wird auch notwendig bei Auswechslung des Kolbens *E* während des Versuchs, wobei natürlich *HI* und *HII* geschlossen sind.

c) Wasserstoffleitungen: Vom Trockenrohr U_2 führen zwei Wasserstoffwege ab: der eine — Leitung *LI* — durch die Kapillare *Cp* und den Hahn *HI* in den Kolben *E*; der andere Weg — Leitung *LII* — führt durch Kapillare Cp_2 zu den beiden Wasserstoffhähnen *HWI* und *HWII*. Beide Leitungen können — unabhängig voneinander — nicht gleichzeitig verwandt werden, da die Benutzung der einen Leitung das Geschlossensein der anderen voraussetzt. Die Leitung *LI* wird durch den Hahn *HI* abgeschlossen, die Leitung *LII* durch die Hähne *HWI* und *HWII*. Während *LI* hauptsächlich bei der Entwicklung des Rhodanwasserstoffes benutzt wird, dient *LII* mehr zu vorbereitenden Arbeiten und bei der Kondensation des Gases. Infolge der Kapillaren (*Cp*, Cp_2) ist der Wasserstoffstrom auf beiden Leitungen durch die betreffenden Hähne bequem auf jede Geschwindigkeit im Vakuum einstellbar.

Leitung *LI*: Der Wasserstoffstrom tritt ab *HI* durch *r* und durch die offene Röhre *R* in den Kolben *E*. Hier durchströmt

[38]) Das Rohr *D* verläuft hinter dem Kühlgefäße; es wird deshalb in der Zeichnung Tafel III auf die Breite der Kiste *Z* von dieser verdeckt.

er das Reaktionsgemisch und führt das entwickelte Rhodanwasserstoffgas durch die Ableitungsröhre *A* (Hahn *HE* ist geschlossen) und durch den Hahn H_{II} (Hahn HW_{II} ist geschlossen) in die beiden Trockenröhren T_1 und T_2. Hier wird nun das feuchte Gas getrocknet und gelangt durch V_1 zur Kapillare Cp_1, an welche das Hahn-T-Stück H_{III}, h_{III} anschließt.

Je nachdem nun das vordere Kondensationsgefäß *C* oder das hintere Kondensationsgefäß *c* benutzt werden soll, sind die Hähne entsprechend zu stellen:

Wird *C* benutzt, so bleiben h_{III} und h_{IV} geschlossen, das trockene Gas gelangt dann durch H_{III} und *N* (Hahn *HL* ist stets geschlossen) nach *C*. Die Abgase entweichen durch H_{IV}, U_3 und *Tr* zur Pumpe.

Wird *c* benutzt, so bleiben H_{III} und H_{IV} geschlossen.

Leitung L_{II}: Der Wasserstoffstrom läuft in der Leitung L_{II}, wenn Hahn H_I geschlossen ist. Dieser trockene Wasserstoffstrom kann den beiden Kondensationsgefäßen (*C*, *c*) durch Hahn HW_I oder durch Hahn HW_{II} direkt zugeführt werden, ohne die anderen Röhrensysteme zu durchlaufen. Der Weg über Hahn HW_I wird hauptsächlich benutzt, wenn man in den Kondensationsgefäßen reinen, trockenen Wasserstoff braucht (Trocknung eines Kondensationsrohres unmittelbar vor Beginn der Kondensation, Ersatz eines Rohres; Näheres siehe bei „Arbeitsweise"). Der Weg über Hahn HW_{II} dient dazu, die Trockenröhren T_1 und T_2 während der Kondensation zeitweise mit reinem trockenem Wasserstoff nachzuspülen (gasförmigen Rhodanwasserstoff hinauszuspülen).

Ferner sei erwähnt, daß zur Verbindung der einzelnen Apparatteile wieder dickwandige Saugschläuche dienen; alle Verbindungen mit Ausnahme jener zwischen *R* und *r* gehen „Glas auf Glas". Die Trockenröhren U_2 und U_3 werden mit Phosphorpentoxyd „Merck albiss. pro anal." auf Glaswolletagen gefüllt.

2. Arbeitsweise.

1. Vorbereitung.

Als Ausgangsmaterialien benutze ich meist Rhodankalium und Kaliumbisulfat, aus der Fabrik C. A. F. Kahlbaum, Berlin bezogene reine Analysenpräparate, die ungefähr im Verhältnis ein Rhodanid zu eineinviertel Bisulfat angewandt werden. Die

Ausgangsmaterialien werden nicht besonders vorgetrocknet, sondern kommen so zur Zersetzung, wie sie den Vorratsgefäßen entnommen werden. Man kann in dem Apparate bis 20 g Rhodanid zersetzen. Das fein gepulverte Rhodanid füllt man in den leeren Kolben *E* und schichtet darauf die Glas- und Porzellankugeln. Nun wird die Röhre *B* mit dem möglichst feingepulverten Bisulfat (nach S. 17) beschickt und vorsichtig auf *E* gesetzt. Eventuell jetzt schon herabfallendes Bisulfat ist durch die Kugeln von dem Rhodanid noch abgeschlossen.

Die Trockenröhren T_1, T_2 werden vor jedem Versuche mit Phosphorpentoxyd (von E. Merck, Darmstadt, Qualität „albiss. pro analysi") auf Glaswollebauschen möglichst rasch gefüllt, wobei die Schliffe durch Papiermanschetten zu schützen sind, wie in Anmerkung 37 angegeben. Der Raum unmittelbar unter dem Schliff wird in Röhre T_2 genügend mit Glaswolle gefüllt, um mitgerissenes Phosphorpentoxyd hier schon teilweise zurückzuhalten[39]). Bei richtiger Füllung muß das Pentoxyd in den Trockenröhren staubartig pulverig sein. Jeder Schenkel wird nach Füllung sofort geschlossen. Dann werden die fertig gefüllten Trockenröhren an das Kölbchen V_1 angeschlossen, dessen rechtes Zuleitungsrohr im horizontalen Schenkel Glaswolle enthält, dessen linkes Ableitungsrohr mit Cp_1 verbunden ist.

Nach Zusammenstellung des ganzen Apparates (Kolben *E* mit Röhre *B* kann zweckmäßig etwas nach links geneigt werden) schließe man die Hähne *HL*, HW_I, HW_{II}, H_I, H_{II}; offen bleiben die Hähne H_{III}, H_{IV}, h_{III}, h_{IV}, *HE* und nun wird evakuiert. Bei guten Dichtungen ist mit Wasserstrahlluftpumpe 20 bis 40 mm Quecksilberdruck als Vakuum zu erreichen. Das Auspumpen des Entwicklungsgefäßes über *D*, *HE* soll eine unnötige Beanspruchung des Phosphorpentoxyds in den Trockenröhren T_1, T_2 verhüten. Nun werden die Hähne *HE*, H_{IV}, h_{IV} geschlossen, die Saugpumpe läuft jedoch weiter, hält also den Apparatteil links von *HE*, H_{IV}, h_{IV} unter Vakuum. Indessen wird der gesamte rechts von *HE*, H_{IV}, h_{IV} liegende Apparatteil mit Wasserstoff gefüllt, und zwar: *E* über H^I, der übrige Apparatteil über HW_I und HW_{II}. Nach

[39]) Man schütze die Glaswolle vor Berührung mit der Hand, da sie sonst leicht Feuchtigkeit annimmt. Die Phosphorpentoxyd-Vorratsflasche wird beim Aufstäuben jedes einzelnen Glaswollebauschens extra geöffnet, dazwischen stets geschlossen gehalten.

geschehener Füllung werden die Hähne H_I, HW_I, HW_{II} wieder geschlossen und die Hähne HE, H_{IV}, h_{IV} sehr vorsichtig wieder geöffnet (ab HE, H_{IV}, h_{IV} ist Vakuum!). Nun wird der ganze Apparat evakuiert. Auf gleiche Weise wie eben beschrieben ist dann der Apparat noch einigemal mit Wasserstoff zu füllen und zu evakuieren, um Luft nach Möglichkeit zu verdrängen. Nun wird die Leitung D durch Hahn HE, die Leitung L_{II} durch die Hähne HW_I und HW_{II} gesperrt, Hahn H_{II} geöffnet und mit Leitung L_I ein Wasserstoffstrom von 4—8 Blasen pro Sekunde bei konstantem Vakuum von 20—40 mm eingestellt[40]).

2. Durchführung der Zersetzung, Trocknung und Kondensation.

Vor Beginn der Zersetzung wird in K mit Alkohol und fester Kohlensäure auf — 30° bis — 50° gekühlt, wobei innerhalb einer Viertelstunde beim Durchströmen von Wasserstoff (durch $E—A—T_1—T_2$) in C und c kein Eisbeschlag oder auch nur Reif entstehen darf[41]). Nun werden geschlossen: Hähne H_{II}, h_{III}, h_{IV}, H_{III}. Nachdem in E das Rhodanid mit den Kugeln verrieben ist, wird *etwas* Bisulfat aus Füllrohr B heruntergeklopft und in E verrührt. Nach einigen Minuten wird H_I geschlossen und H_{II} geöffnet, so daß das entwickelte Rhodanwasserstoffgas in die Trockenröhren eintreten kann. Nach Druckausgleich zwischen E und den Röhren T_1, T_2 wird H_{II} wieder geschlossen und — nachdem das Gas einige Minuten in T_1, T_2 verweilt hat — durch Öffnen von H_{III} das getrocknete Gas in das Kondensationsgefäß C geführt; dabei ist H_{IV} zu schließen, damit das trockene Gas nicht rasch durch E gesogen wird. Nach einigen Minuten wird H_{III} geschlossen und durch Öffnen von H_{IV} in C wieder niederer Druck hergestellt. Ist dieser erreicht, so schließt man H_{IV} und bewirkt durch Öffnen von H_{III} ein Nachströmen des in T_1, T_2 noch befindlichen Gasrestes. Schließlich wird durch Öffnen von H_{IV} und H_{III} im System $T_1 \cdot T_2 \cdot C$ wieder niederer Druck hergestellt und nach dessen Erreichung H_{III} geschlossen.

[40]) Bei allen im folgenden Kapitel 2 beschriebenen Operationen läuft die Saugpumpe konstant.

[41]) Gelegentlich auftretende winzige Eisbeschläge werden nach Herausheben von C (oder c) durch Erwärmen mit der Hand vertrieben; das Kondensationssystem ist soweit beweglich, um dies zu gestatten.

Es wird nun durch Klopfen von neuem etwas Bisulfat nach *E* gebracht, durch Rühren wieder Rhodanwasserstoff entwickelt, wobei zur Erhöhung des Druckes in *E* etwas Wasserstoff durch H_I eingelassen wird. Dann wird die Trocknung und Kondensation des Gases in der eben beschriebenen Weise wiederholt. Wenn auch durch dieses Verfahren jedesmal nur sehr geringe Mengen Rhodanwasserstoff nach *C* gelangen, so kann doch durch öftere Wiederholung die Menge des festen Rhodanwasserstoffs in *C* vergrößert werden. Diese Methode ist zur sicheren Trocknung und damit zur Gewinnung eines guten Endproduktes notwendig. Zum Schlusse, eventuell auch hie und da während der Darstellung, wird alles rhodanwasserstoffhaltige Gas nach Schließen von H_{II} aus den Trockenröhren durch etwas Wasserstoff über HW_{II} verdrängt.

3. Beendigung der Darstellung.

Nach beendigter Kondensation wird im Kondensationsgefäße *C* durch vollständig trockene Luft — nicht durch Wasserstoff — atmosphärischer Druck hergestellt. Den Druck mit Wasserstoff auszugleichen, ist nicht zu empfehlen, da dann beim Öffnen von *C* die feuchte Außenluft den leichten Wasserstoff verdrängt und in dem Rohre *C* einen Eisbeschlag herrufen oder den festen Rhodanwasserstoff gelblich färben kann. Auch würde bei quantitativen Versuchen die Anwesenheit von Wasserstoff im Kondensationsgefäße beträchtliche Wägefehler verursachen. Der Druckausgleich mit trockener Luft wird folgendermaßen erzielt: Man schließt die Hähne H_{III} und H_{IV} und läßt durch den Lufthahn *HL* *sehr langsam* durch Chlorcalcium, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd (Merck albiss. pro analysi, Etagenanordnung) getrocknete Luft eintreten bis zum Druckausgleiche. (Dabei schaltet man dem Hahne *HL* zweckmäßig eine Kapillare vor.) Eine vollkommene Trocknung der eingelassenen Luft ist unbedingt nötig, da das feste Kondensat in feuchter Luft rasch gelblich würde. Nun wird *HL* geschlossen und das Kondensationsgefäß *C* bei geöffnetem Hahne H_{IV} evakuiert, worauf nach Schließen von H_{IV} wieder langsam trockene Luft durch *HL* bis zum Druckausgleich eingelassen wird. Diese Luftspülung wird noch zweimal wiederholt. Ist dann aller Wasserstoff verdrängt und der Druck durch vollständig trockene Luft ausgeglichen, so kann das Gefäß *C* geöffnet werden. In den übrigen Apparatteilen ist der Druckausgleich durch die Leitungen L_I und L_{II} leicht zu bewerkstelligen.

3. Quantitative Untersuchung des Kondensates.

Den Nachweis, daß die erhaltenen Kondensate tatsächlich aus festem Rhodanwasserstoff bestanden, erbrachte ich nach folgender Methode: Eine gewogene Menge fester Rhodanwasserstoff wurde in das Silbersalz übergeführt, dieses gewogen und durch Analyse seine Zusammensetzung festgestellt.

Wägungsmethode.

Die Hauptschwierigkeit liegt darin, das Gewicht des festen Rhodanwasserstoffs zu bestimmen. Da fester weißer Rhodanwasserstoff, ohne sich zu verfärben, nach meinen Erfahrungen höchstens auf 0°, d. i. etwa 5 Grade unter seinen „Schmelzpunkt" erwärmt werden darf, ferner gegen feuchte Luft sehr empfindlich ist, so ist eine direkte Wägung ausgeschlossen. Levy (Dissertation Berlin 1908) hat sie zwar ausgeführt, doch scheint mir diese Methode nicht einwandfrei zu sein.

Zunächst arbeitete ich wie folgt[42]): Ich kondensierte Rhodanwasserstoff in einem gewogenen, durch eingeschliffene Glasstopfen verschließbaren U-Rohr — das an Stelle von *C* eingeschaltet war — und ließ, während sich dieses U-Rohr noch in der Kältemischung befand, aus der schon früher (S. 42) beschriebenen Hahnpipette eine Wassermenge von bekanntem Gewichte einfließen. Das U-Rohr wurde darnach aus der Kältemischung herausgenommen, bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, wobei sich der feste Rhodanwasserstoff zu einer klaren farblosen Flüssigkeit löste. Auf diese Weise wurde eine verdünnte, wägbare Rhodanwasserstofflösung gewonnen. Verdünnte Lösungen sind nach eigenen wie anderer Autoren Erfahrungen tagelang haltbar. Nach dem Temperaturausgleich (ca. $^1/_2$ Stunde) konnte das U-Rohr ohne Bedenken, daß eine vorzeitige Zersetzung eingetreten wäre, gewogen werden. Vor jeder Wägung wurde das U-Rohr mit einem trockenen Tuche

[42]) Beim Zusammenstellen des Apparates achte man darauf, daß das Ende des Hahn-T-Stücks *HL* nicht unmittelbar an das Ende des Einleitungsrohres *N* anstoße, sondern daß ein Abstand von 1—2 mm bleibe, um bei gelegentlichem Heben des gewogenen U-Rohres die Bildung von Glassplittern (durch Reiben der Enden aneinander) zu verhüten. Solche würden nämlich bei der Kondensation infolge Druckdifferenzen in das gewogene U-Rohr gelangen.

abgewischt. Nach der Wägung fällte ich den Rhodanwasserstoff mit Silbernitrat aus, filtrierte im Gooch-Neubauer-Platintiegel, wusch mit Alkohol und Äther nach und trocknete schließlich das Silberrhodanid bei 110°, zur Kontrolle gelegentlich auch bei 150°. Folgende Tabelle enthält die Resultate:

AgSCN gewogen	HSCN gewogen	HSCN berechnet aus AgSCN	Differenz in Gramm	Ag aus AgSCN gewogen
0,1380	0,0473	0,0491	0,0018	65,06%
0,0501	0,0158	0,0178	0,0020	—
0,1838	0,0600	0,0654	0,0054	—
0,3899	0,1364	0,1388	0,0024	—

Es war also tatsächlich stets mehr Rhodanwasserstoff in dem Kühlgefäße *C*, als sich aus der direkten Wägung zu ergeben schien. Da der Silbergehalt eines der erhaltenen Silbersalze fast den theoretischen Wert erreichte, so bestand das Kondensat wohl aus reinem Rhodanwasserstoff. Die Differenz von 1,8—5,4 Milligramm schien daher durch einen methodischen Fehler verursacht zu werden.

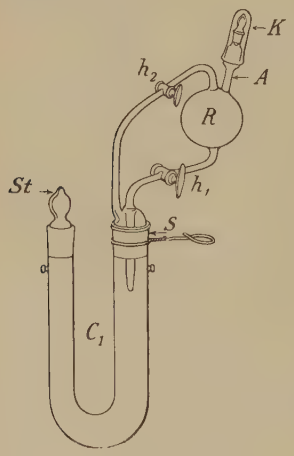


Fig. 4.

Die Art der Wasserzuführung in das U-Rohr konnte eine solche Fehlerquelle in sich bergen. Das Wasser kam dabei in Berührung mit der Außenluft und ich hatte beobachtet, daß sich während des Eingießens stets eine kleine Nebelwolke bildete und verflüchtigte. Diese konnte sich nur nach Art der bekannten Salzsäurenebel gebildet haben; ihren Wassergehalt lieferte die Verdampfung des zum Lösen des festen Kondensates zugesetzten Wassers, dessen Menge also in der Tat geringer war, als sich aus den beiden Gewichten der Pipette berechnete. Ein solcher Wasserverlust trat in oben beobachteter Weise in Erscheinung. Zur Vermeidung dieses Fehlers mußte eine Versuchsanordnung gefunden werden, welche das Lösen, und wenn möglich

auch das Fällen des Rhodanwasserstoffs in einem vollständig geschlossenen Apparate vorzunehmen gestattete. Mit dem Apparat Fig. 4 wurde dies auf folgende Weise erreicht: Der engere Schenkel des U-förmigen Kondensationsgefäßes C_1 ist durch den Glasstopfen *St*, der weitere Schenkel durch den Pipettenaufsatz mit dem Schliff *S* gasdicht verschließbar. Die Hähne sind mit möglichst wenig Fett gedichtet. Vor dem Versuche wird das Reservoir *R* bei geschlossenen Hähnen h_1 und h_2 durch den Ansatz *A* mit Silbernitratlösung gefüllt, und dann die Kappe *K* geschlossen. Hierauf wird die so gefüllte Pipette an einer Platindrahtschlinge gewogen, ebenso C_1 mit Stopfen *St*. C_1 wird nun an Stelle von *C* als Kondensationsgefäß in den Kühlkasten *K* eingesetzt und in der früher beschriebenen Weise fester Rhodanwasserstoff darin kondensiert.

Nach der Kondensation muß zunächst im Gefäße C_1 durch vollständig trockene Luft der Wasserstoff verdrängt und atmosphärischer Druck hergestellt werden, wie auf S. 56 beschrieben. Ist dies geschehen, so werden die Gummistopfen am Gefäße C_1 durch den Glasstopfen *St* und durch den Pipettenaufsatz vertauscht; hierauf werden h_1 und h_2 geöffnet, so daß die Silberlösung unmittelbar auf den kondensierten Rhodanwasserstoff fließen kann. Dann erst wird C_1 — immer noch durch Stopfen *St* und den Pipettenaufsatz verschlossen! — aus der Kühlung genommen und hierauf durch vorsichtiges Bewegen ein eventuell noch vorhandener Rest von Rhodanwasserstoff gefällt. Die durch die Silberlösung aus C_1 verdrängte Gasmenge kann bei dieser Anordnung nicht mehr ins Freie entweichen, sondern steigt durch das Rohr und den Hahn h_2 zum Reservoir *R* empor und bringt an dessen Wänden noch geringe Silberfällungen hervor; diese werden später sorgfältig herausgespült und mit der übrigen Silberrhodanidmenge vereinigt. Wenn sich der ganze Apparat auf Zimmertemperatur erwärmt hat, wird er (nach Abwischen mit einem trockenen Tuche) gewogen. Da durch die Anwesenheit der Flüssigkeit in C_1 der Schwerpunkt des ganzen Systems nach unten verlegt ist, kann jetzt der ganze Apparat (also C_1 mit *St* und dem Pipettenaufsatz) unterhalb *S* mit einem dicken Platindraht aufgehängt und auf einmal gewogen werden. Nach dieser Wägung wird der gesamte Silberniederschlag sorgfältig in einen gewogenen Gooch-Neubauer-Platintiegel gespült, mit schwach salpetersaurem,

dann mit reinem Wasser, zuletzt mit Alkohol und Äther gewaschen und nach dem Trocknen gewogen.

Nach dieser Methode wurden drei Versuche ausgeführt, deren Resultate in folgender Tabelle vereinigt sind. Es wurden immer nur kleine Mengen von Rhodanwasserstoff kondensiert, um ein möglichst weißes und frisches Produkt zur Analyse zu bringen. Das Gewicht des Kondensationsgefäßes C_1 mit dem gefüllten Pipettenaufsatz betrug etwa 95 g, in 12 Stunden hatte sich sein Gewicht nur um ca. 0,3 mg verändert. Vor jeder Wägung wurde der Apparat mit einem trockenen Tuch abgewischt.

AgSCN gewogen	HSCN gewogen	HSCN berechnet aus AgSCN	Differenz in Gramm
0,1925	0,0681	0,0685	0,0004
0,1019	0,0356	0,0361	0,0005
0,0610	0,0211	0,0217	0,0006

Der Vergleich dieser Tabelle mit der auf S. 58 zeigt, daß die Differenz zwischen dem direkt gewogenen und dem aus der Silberrhodanidmenge berechneten Rhodanwasserstoff merklich kleiner geworden ist. Das beweist, daß die damals beobachteten Differenzen tatsächlich auf einer fehlerhaften Anordnung beruht haben, da sie sonst bei der verbesserten Anordnung hätten wieder auftreten müssen. Im Verein mit der Tatsache, daß das Silbersalz — wie unten beschrieben — die Zusammensetzung des Rhodansilbers besitzt, beweisen die oben mitgeteilten Versuche, daß die Kondensate tatsächlich aus reinem Rhodanwasserstoff bestehen.

Analyse.

Die Analyse des aus festem Rhodanwasserstoff erhaltenen Silbersalzes wurde in folgender Weise ausgeführt: die trockene Substanz wurde im Einschmelzrohr mit konzentrierter Salpetersäure 2 Stunden auf 200° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde dann durch Eindampfen von Salpetersäure befreit. Darauf wurde mit Wasser aufgenommen und das Silber mit Salzsäure gefällt und filtriert; beim weiteren Eindampfen mit etwas Salzsäure schied sich noch eine kleine Menge von Chlorsilber ab, die mit der ersten vereinigt wurde. Das Chlorsilber wurde nicht als solches gewogen, sondern nach dem Verbrennen des Filters im Wasser-

stoffstrom zu Silber reduziert, schließlich noch an der Luft geglüht. Im Filtrat wurde die Schwefelsäure durch tropfenweisen Zusatz kochendheißer $^1/_{10}$ normaler Bariumchloridlösung als Bariumsulfat gefällt.

Stickstoff und Kohlenstoff wurden nach den bekannten Verbrennungsmethoden bestimmt.

0,0982 g Substanz ergaben 0,1373 g $BaSO_4$
0,0982 g „ „ 0,0638 g Ag
0,0879 g „ „ 0,0234 g CO_2
0,0603 g „ „ 4,8 ccm Stickstoff (21°, 722 mm) = 5,16 mg Stickstoff.

	C	N	S	Ag
CNSAg: berechnet:	7,23	8,43	19,34	65,00
CNSAg: gefunden:	7,26	8,65	19,21	64,96

Diese Analyse zeigt, daß das erhaltene Silbersalz die Zusammensetzung von Rhodansilber hat.

E. Eigenschaften von Rhodanwasserstoff.

Bei meinen Untersuchungen wurden neue Beobachtungen über die Eigenschaften von Rhodanwasserstoff gemacht, die nachstehend im Zusammenhang mitgeteilt seien.

1. Gasförmiger Rhodanwasserstoff.

Reiner Rhodanwasserstoff kann aus Bisulfat und Rhodanid dargestellt werden. Er ist bei Zimmertemperatur unter atmosphärischem oder vermindertem Drucke ein farbloses Gas von intensiv stechendem Geruche. Dieses Gas ist so beständig, daß man bequem und sicher mit ihm arbeiten kann; daher kann es unbedenklich auch durch längere Leitungen geführt werden. Die Giftigkeit des Rhodanwasserstoffs ist mit der des Cyanwasserstoffs nicht zu vergleichen. Man braucht sich nicht ängstlich zu hüten, gelegentlich kleine Mengen von Rhodanwasserstoff einzuatmen; außer einer vorübergehenden Reizung der Schleimhäute wurden nie schädliche Wirkungen beobachtet.

Die Angabe von Levy[43]): „der trockene Rhodanwasserstoffdampf ist äußerst zersetzlich, auch im Vakuum“ ist nicht richtig. Die von Levy beobachtete Zerfallneigung von Rhodanwasserstoff war nur eine scheinbare. Bei seiner Versuchsanordnung kam nämlich das Rhodanwasserstoffgas in Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure, diese reagiert lebhaft mit Rhodanwasserstoff, wodurch Zersetzungsprodukte in größerer Menge entstanden. Dies täuschte eine leichte Zersetzbarkeit des Rhodanwasserstoffgases selbst vor. Levy beobachtete also tatsächlich nur die Reaktionsfähigkeit von Rhodanwasserstoff mit konzentrierter Schwefelsäure. Diese läßt sich leicht wie folgt zeigen: bringt man in einem Uhrglas konzentrierte Schwefelsäure in einen mit Rhodanwasserstoffgas (aus Bisulfat und Rhodanid) erfüllten Raum, so scheidet sich schon nach wenigen Minuten auf der Oberfläche der Säure eine anfänglich weiße, bald aber gelb werdende Masse ab; auch bilden sich Gasblasen und nach einiger Zeit ist die Schwefelsäure ganz von einer festen gelben Masse erfüllt. Dieses Verhalten erklärt, warum die Darstellung von Rhodanwasserstoff aus Rhodanid und konzentrierter Schwefelsäure Schwierigkeiten bereiten muß (siehe auch S. 37).

Reines Rhodanwasserstoffgas verträgt die Berührung mit Bortrioxyd, Oxalsäure oder reinem Phosphorpentoxyd (Qualität Merck albiss. pro analysi) wenigstens 1—2 Stunden ohne nachweisbare Zersetzung. Mit wasserhaltigen, auch neutralen Körpern, wie kristallisiertem Rhodankalium oder kristallisiertem Kaliumbisulfat reagiert Rhodanwasserstoffgas sehr langsam. Verschiedene Proben dieser Salze wurden auf Uhrgläsern in einen Exsikkator gesetzt, auf dessen Boden sich ein frisch bereitetes Gemenge von Kaliumrhodanid und Bisulfat befand. Der Exsikkator blieb darauf für einige Stunden verschlossen, um das entwickelte Rhodanwasserstoffgas stets in Berührung mit den Salzen zu halten. An diesen waren Farbenänderungen zu beobachten; die Salze wurden zuerst rosa, bald darauf verblaßten sie und im Verlaufe einiger Stunden waren sie gelb geworden. Die Intensität der gelben Farbe hing wohl mit ihrem Wassergehalt (siehe S. 28/29) zusammen: feuchtes Rhodankalium, dem Vorratsgefäße entnommen, nicht besonders getrocknet, wurde tiefgelb;

[43]) Dissertation, Berlin 1908, S. 19.

Kaliumbisulfat „Kahlbaum“, nicht besonders getrocknet, wurde gelb; Kaliumbisulfat „Merck“, nicht besonders getrocknet, wurde hellgelb; Kaliumbisulfat „Merck“, monatelang über Phosphorpentoxyd vorgetrocknet, blieb fast weiß. Bei dem feuchten Bisulfat kann die Bildung gelber Körper mit auf die anwesende freie Schwefelsäure zurückgeführt werden. Bei dem Rhodanid ist die Bildung gelber Körper vielleicht so zu deuten, daß der überschüssige Rhodanwasserstoff mit dem im kristallisierten Rhodanid enthaltenen Wasser eine hochkonzentrierte Lösung eingeht, welche — wie unten auseinandergesetzt — infolge ihrer Unbeständigkeit zur Bildung gelber Körper Veranlassung wird.

Reiner gasförmiger Rhodanwasserstoff färbt Kaliumjodat-Stärke-Papier blau, bei längerer Einwirkung braun. Da die blaue Färbung auch für Schwefeldioxyd charakteristisch ist (Überschuß von Schwefeldioxyd bewirkt allerdings Entfärbung), wird die Reaktion mit Kaliumjodat-Stärke nicht entscheidend sein können, wenn es sich um den Nachweis von Schwefeldioxyd neben Rhodanwasserstoff handeln soll.

Löslichkeit: Nach den Darstellungsmethoden früherer Autoren konnten Lösungen von Rhodanwasserstoff kaum jemals ganz rein erhalten werden, d. i. frei von anderen gelösten Gasen, von Mineralsäuren oder Salzen. Reine Lösungen von Rhodanwasserstoff können nur aus reinem, gasförmigem Rhodanwasserstoff gewonnen werden, der in der Reinheit, wie er aus Bisulfat und Rhodanid entwickelt wird, wohl keinem der früheren Autoren zur Verfügung stand. Der so dargestellte gasförmige Rhodanwasserstoff löst sich in Wasser, Benzol und Nitrobenzol. Die Haltbarkeit reiner, also auch von Mineralsäure freier, wässeriger Lösungen ist nicht unbegrenzt. Im allgemeinen sind verdünnte Lösungen beständiger als konzentrierte. Frisch bereitete verdünnte Lösungen scheinen kurzes Kochen ohne Veränderung des gelösten Rhodanwasserstoffs zu vertragen, da sie auch danach mit Silbernitrat noch rein weiß zu fällen sind. Beim Eindampfen verdünnter wässeriger Lösungen entstehen in dem Maße, als die Lösung konzentriert wird, gelbe Körper[44]); diese bleiben zuerst noch in Lösung, scheiden sich aber bei weiterem

[44]) Sehr verdünnte Lösungen, weniger als 1 %, können mitunter total verdampft werden, ohne daß ein gelber Körper zurückbleibt.

Eindampfen in fester Form ab. Bei totalem Eindampfen einer wässerigen Lösung von Rhodanwasserstoff hinterbleibt in der Regel ein fester gelber Körper. Auch im Vakuum-Exsikkator über Phosphorpentoxyd (das oft zu erneuern ist) können verdünnte Lösungen nur bis zu einem gewissen Grade konzentriert werden; darüber hinaus beginnt die Bildung gelber kristallisierter Körper, welche zuerst noch in Lösung bleiben, mit zunehmender Konzentration aber in fester kristallisierter Form auftreten. Auch an der gebildeten sirupartigen Phosphorsäure setzen sich gelbe Massen ab; zugleich tritt in diesem Stadium ein sehr unangenehmer Geruch im Exsikkator auf. Aus all dem darf wohl auf die Unbeständigkeit hochkonzentrierter wässeriger Lösungen geschlossen werden.

Die beim Verdunsten von konzentrierten wässerigen Rhodanwasserstofflösungen gebildeten gelben kristallisierten Produkte sind nicht einheitlich; eine getrocknete Probe davon enthielt 57,54 % Schwefel, dieselbe Substanz aus 96 %igem Alkohol umkristallisiert: 62,46 % Schwefel. Für $(CNSH)_x$ berechnet sich 54,30 % S, für $C_2N_2S_3H_2$ Xanthanwasserstoff 64,07 % S.

2. Fester und flüssiger Rhodanwasserstoff.

Bei starker Abkühlung (— 30° bis — 40°) läßt sich, wie schon Rosenheim-Levy (siehe Anmerkung 15) fanden, Rhodanwasserstoff zu einer weißen kristallinischen Masse verdichten. Nach meinen Beobachtungen entsteht die feste Substanz öfters unmittelbar aus dem Gase. Manchmal jedoch kondensieren sich an den Wänden des Kondensationsgefäßes zuerst ölige farblose Flüssigkeitstropfen, die wahrscheinlich aus unterkühltem flüssigem Rhodanwasserstoff bestehen dürften und rasch zu fester Masse erstarren. Die Bildung dieser Tropfen hängt wohl kaum mit einem Wassergehalt des kondensierten Gases zusammen, da die Tropfen zu rein weißem Rhodanwasserstoff erstarren können.

Je sorgfältiger das Rhodanwasserstoffgas vor dem Kondensieren getrocknet wird, desto größer ist die Sicherheit, die feste Säure absolut rein weiß zu erhalten (siehe S. 49). Trotz aller Vorsicht entstehen jedoch mitunter nur anscheinend weiße Kondensate, welche in Wirklichkeit minimal gelbstichig getönt sind. Auch kann vorkommen, daß sich zu Anfang der Darstellung absolut rein weißer Rhodanwasserstoff abscheidet, der

im weiteren Verlaufe der Darstellung jedoch von minimal gelbstichig getönten Schichten überdeckt wird. Es gelang, bei einem derartigen Kondensat die gelbstichige Schicht mit Alkohol wegzulösen; unter derselben befand sich der rein weiße, zuerst kondensierte Anteil. Die gelbstichige Tönung der festen Kondensate ist oft so gering, daß nur ein speziell hierauf geschultes Auge sie von weiß zu unterscheiden vermag. Die gelblich getönten Kondensate weisen nach den Silberbestimmungen der daraus gefällten (ebenfalls gelblichen) Silbersalze die gleiche prozentuelle Zusammensetzung auf, wie weißer Rhodanwasserstoff. Es liegt daher nahe, anzunehmen, daß Wasserdampfspuren, die vielleicht trotz Vorschaltung von Phosphorpentoxydröhren manchmal noch vorhanden sein mögen, eine Art Polymerisation begünstigen. Merkwürdigerweise ist es nun mehrmals gelungen, auf einer dünnen Eisschichte, welche das Kondensationsgefäß bei — 30° innen bedeckte, ein absolut rein weißes Kondensat von festem Rhodanwasserstoff zu erhalten! Vielleicht ist dies so zu erklären, daß sich im Augenblick der Kondensierung beim Eintritt des Gasstromes in das gekühlte Kondensationsgefäß mit etwa vorhandenem Wasserdampf Tröpfchen von hochkonzentrierten Lösungen bilden, die nach übereinstimmenden Erfahrungen (siehe Anmerkung 6) sehr rasch gelbe Körper bilden; bei dem — 30° kalten Eis dagegen scheint die Bildungsmöglichkeit zu solchen Lösungen nicht mehr vorhanden zu sein.

Fester weißer Rhodanwasserstoff ist eine sehr empfindliche Substanz. Unter den für seine Darstellung erforderlichen Bedingungen — niederem Druck, Wasserstoffstrom, tiefer Temperatur, Ausschluß von Wasser — ist er immerhin kurze Zeit ohne Veränderung seiner Farbe haltbar; bei meinen Darstellungen konnte er bis zu $^1/_2$ Stunde im kalten Kondensationsgefäß belassen werden, ohne daß Farbenänderungen eintraten. In feuchter Luft wird er rasch gelb. Die Beobachtungen von Rosenheim-Levy beim langsamen Erwärmen des festen Rhodanwasserstoffs kann ich im wesentlichen bestätigen. Bringt man das Kondensationsgefäß aus der Kühlung in die Zimmertemperatur, so färbt sich der feste weiße Rhodanwasserstoff zuerst gelb. Das gelb gewordene, noch feste Kondensat zerfließt aber bald zu einer tief gelben bis orangefarbigen sirupösen Masse. Schließlich tritt, nachdem das Präparat immer dunkelfarbiger und zähflüssiger

geworden ist, eine spontane Zersetzung unter Gasentwicklung ein und es hinterbleibt ein fester orange-roter Körper.

Löslichkeit: Fester *rein weifser Rhodanwasserstoff* ist in Wasser, Alkohol oder Äther leicht löslich, wie schon Rosenheim-Levy fanden; nach meinen Erfahrungen bei den Molekulargewichtsbestimmungen löst er sich auch in Benzol, Nitrobenzol oder Eisessig. Fester *gelbstichig weifser Rhodanwasserstoff* ist in Wasser zu einer leicht gelb gefärbten Flüssigkeit, ferner in Alkohol oder in Eisessig löslich; beim Behandeln mit Benzol oder Nitrobenzol hinterbleibt ein gelblicher Rückstand, der in Alkohol spielend leicht löslich ist. Die Löslichkeitsverhältnisse der bereits *gelb gewordenen, aber noch festen Kondensate* sind ähnlich wie bei gelbstichig weißem Rhodanwasserstoff. Die aus gelb gewordenem Kondensat entstandene *„tiefgelbe bis orangefarbige sirupöse Masse“* geht beim Versetzen mit Wasser größtenteils in ein gelbes Pulver über, nur ein geringer Rest ist wasserlöslich. Die in Benzol oder Wasser nicht mehr löslichen gelben Produkte sind meist in Alkohol löslich.

3. Verhalten zu Silbernitrat.

Der aus Bisulfat und Rhodanid dargestellte gasförmige Rhodanwasserstoff erzeugt in Silbernitratlösung rein weiße Niederschläge von reinem Silberrhodanid. Dagegen ist es sehr schwierig, aus festem Rhodanwasserstoff das Rhodansilber rein weiß, ohne Spur eines gelblichen Tones zu erhalten. Die frisch dargestellten festen Kondensate von Rhodanwasserstoff, solange noch unter Kühlung befindlich, liefern beim Versetzen mit Silbernitratlösung anscheinend zwar immer rein weißes Rhodansilber; dieses ist jedoch meist schon etwas gelblich getönt, was oft allerdings erst ein Vergleich lehrt mit frisch gefälltem, rein weißem Rhodansilber, das aus gasförmigem Rhodanwasserstoff der gleichen Darstellung leicht erhalten werden kann. Die Farbe des Rhodansilbers ist von der des festen Kondensates abhängig; ist z. B. das feste noch unter Kühlung stehende Kondensat — vielleicht durch feuchte Luft — schon gelblichweiß geworden, so liefert es auch einen gelblichweißen Silberniederschlag. Der Silbergehalt aller jener gelblichweißen Silberniederschläge, welche aus frisch dargestelltem und noch nicht erwärmten festem Rhodanwasserstoff erhalten wurden, wich nicht merklich vom Silber-

gehalt des Rhodansilbers — theoretisch 65,00% — ab: Werte wie 64,97, 65,02 bewiesen dies.

Die beim Erwärmen des festen Rhodanwasserstoffs entstehenden gelb bis orange gefärbten Massen geben mit Silbernitrat eigelbe Niederschläge, die sich unter gleichzeitiger Entwicklung eines in sehr kleinen Blasen aufsteigenden Gases rasch verfärben: sie werden zuerst schmutzig-orange, dann dunkelgrün bis schwarz. Beim Trocknen werden die Niederschläge schwarz. Zwei derartige Silberniederschläge wiesen Silbergehalte von 63,86% bezw. 64,64% auf. Es besteht hierin eine auffällige Übereinstimmung mit Resultaten, welche Fleischer in seiner Arbeit „Über Dithiocyansäure" niedergelegt hat[45]): Er beschreibt darin ein aus Kaliumdithiocyanat erhaltenes Silberdithiocyanat, das ebenfalls zuerst gelb ausfiel, dann grün wurde, beim Trocknen über Schwefelsäure dunkelgrün blieb und Silbergehalte von 63,87, 64,24, 64,38% (auf moderne Atomgewichte umgerechnet) aufwies. Nach Angaben von Hantzsch und Wolvekamp[46]) soll die Angabe Fleischers, daß das Silberdithiocyanat beim Trocknen grün werde, für reines Salz nicht zutreffen.

Die aus wässerigen Lösungen von Rhodanwasserstoff abgeschiedenen kristallisierten gelben Massen liefern — gelöst — mit Silbernitrat ebenfalls eigelbe Niederschläge, die sich unter gleichzeitiger Entwicklung eines in sehr kleinen Blasen aufsteigenden Gases rasch in schmutzig-orange, dann dunkelgrün bis schwarz verfärben.

4. Molekulargewichtsbestimmungen von Rhodanwasserstoff.

Rosenheim und Levy haben zuerst Molekulargewichtsbestimmungen von Rhodanwasserstoff durch Bestimmung der Siedepunktserhöhung von Äther ausgeführt. Um auch bei niedrigeren Temperaturen (als dem Siedepunkt von Äther) das Molekulargewicht zu bestimmen, führte ich einige Versuche nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung aus.

Als Lösungsmittel dienten Benzol, Nitrobenzol und Eisessig; sämtlich reinste Präparate von C. A. F. Kahlbaum, Berlin. Das frisch dargestellte Kondensat wurde in dem U-Rohr, in welchem

---

[45]) Liebigs Annalen d. Chem. u. Pharm. 1875, **179**, 218.
[46]) Liebigs Annalen d. Chem. u. Pharm. 1904, **331**, 285.

Nr.	Menge der zuges. $AgNO_3$-Lösung in ccm	Menge der verbr. $CNSNH_4$-Lösg. in ccm	Gewicht der CNSH-Lösung in Gramm	Gewicht des darin enthaltenen CNSH	Konstante des Lösungsmittels	Beobachtete Gefrierpunkt-Erniedrigung in Graden	Berechnetes Mol.-Gewicht	Molekulare Konzentration des CNSH auf 1000 Mol. des Lösungsmittels	Abgerundete Vielfache des theoret. Molek.-Gewichtes
1	20	9,9	19,4; Benzol	0,0146	5150	0,013 0,033	298,6 117,0	1 : 1000	5 2
2	80	10,15	22,5; Benzol	0,3974	5150	1,287	70,7	23,2 : 1000	1,2
3	20	6,3	15,8; Benzol	0,0561	5150	0,272	67,2	4,6 : 1000	1,15
4	60	7,8	23,4; Nitrobenzol	0,2959	6261	1,215	65,2	26 : 1000	1,1
5	20	3,1	24,4; Benzol	0,0929	5150	0,206	95,1	5 : 1000	1,6
6	20	5,5	21,7; Benzol	0,0653	5150	0,163	95,0	4 : 1000	1,6
7	20	9,76	20,4; Benzol	0,0162	5150	0,070 0,042	58,4 97,5	0,9 : 1000	1,0 1,6
8	—	—	24,4; Eisessig	0,0542	3900	0,196	51,3	2,2 : 1000	0,9
9	20	6,92	21,6; Benzol	0,0490	5150	0,136	85,8	3 : 1000	1,4
10	20	3,55	28,25; Nitrobenzol	0,0877	6261	0,172	113	6,5 : 1000	2

Bemerkungen:

Zu Nr. 1: Der erste abnorm hohe Wert wurde bei der ersten rasch nach der Lösung erfolgten Bestimmung erhalten. Nach $^1/_2$ Stunde ergab eine weitere Bestimmung den zweiten Wert. Die Resultate dieses Versuchs möchte ich nicht allzuhoch bewerten, da sie nur einmal erschienen und mit einer sehr geringen Substanzmenge erhalten wurden.

Zu Nr. 5: Das weiße Kondensat hatte sich nicht ganz in Benzol gelöst; der Rückstand wurde noch unter dem Benzol gelblich und deshalb abfiltriert.

Zu Nr. 7: Zwischen den beiden Bestimmungen liegt eine Zeitdifferenz von 2 Stunden.

Zu Nr. 8: Diese Bestimmung wurde an einem durch gelindes Erwärmen (Zimmertemperatur) im Kondensationsgefäß gelb gewordenen Präparat vorgenommen. Die Wägung des Rhodanwasserstoffs und der Essigsäure wurde in dem S. 59 beschriebenen Pipettenapparat (Fig. 4) ausgeführt, dessen Schliffe gegenüber Eisessig dicht sind, wie Wägungsversuche bewiesen. Eisessig mußte verwendet werden, da die gelben Körper in Benzol und Nitrobenzol unlöslich sind, aber von Eisessig spielend gelöst werden.

Zu Nr. 9 und 10: Lösung von gasförmigem, vorher nicht kondensiertem Rhodanwasserstoff.

es sich niedergeschlagen hatte, mit dem Lösungsmittel versetzt, dann erst wurde das U-Rohr aus der Kältemischung genommen und der Zimmertemperatur ausgesetzt. Die so erhaltene Lösung von noch unbekannter Konzentration wurde auf einer Tarierwage in das Gefriergefäß des Beckmannschen Apparates — auf 0,05 g genau — eingewogen und hierauf ihr Gefrierpunkt bestimmt[47]). Nach der Gefrierpunktsbestimmung wurde die Lösung mit einer abgemessenen Menge einer Silbernitratlösung von bekanntem Gehalte versetzt, einige Tropfen Ferrisulfat zugesetzt und das Flüssigkeitsgemenge gut durchgeschüttelt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde der Überschuß der zugesetzten Silberlösung mit einer bekannten Rhodanammoniumlösung zurücktitriert. Die Silbernitratlösung enthielt 0,01174 g Ag pro ccm. 1 ccm der Rhodanammoniumlösung war 0,02102 g Ag äquivalent. (20 ccm Silbernitratlösung verbrauchten 11.17 ccm Rhodanammoniumlösung).

Die Tabelle S. 68 enthält die Resultate.

Ohne Berücksichtigung des ersten Versuches ergibt sich als Mittel der übrigen 10 Bestimmungen das $1^1/_2$fache des theoretischen Molekulargewichts 59. Aus der Tatsache, daß die gefundenen Molekulargewichte nur einmal den Wert des doppelten Molekulargewichts erreichen, sonst aber immer darunter bleiben, folgt, daß in den untersuchten Lösungen Gemische von Substanzen höherer Molekulargröße mit einer einfach molekularen vorliegen. Manchmal ist von den höher molekularen Verbindungen nur sehr wenig vorhanden. Man kann daher als sehr wahrscheinlich annehmen: Rhodanwasserstoff ist monomolekular, geht aber rasch in höher molekulare Verbindungen über, von deren Molekulargröße zur Zeit noch nichts ausgesagt werden kann.

---

[47]) Ostwald-Luther, Physiko-Chemische Messungen, 1902, II. Auflage, S. 300.

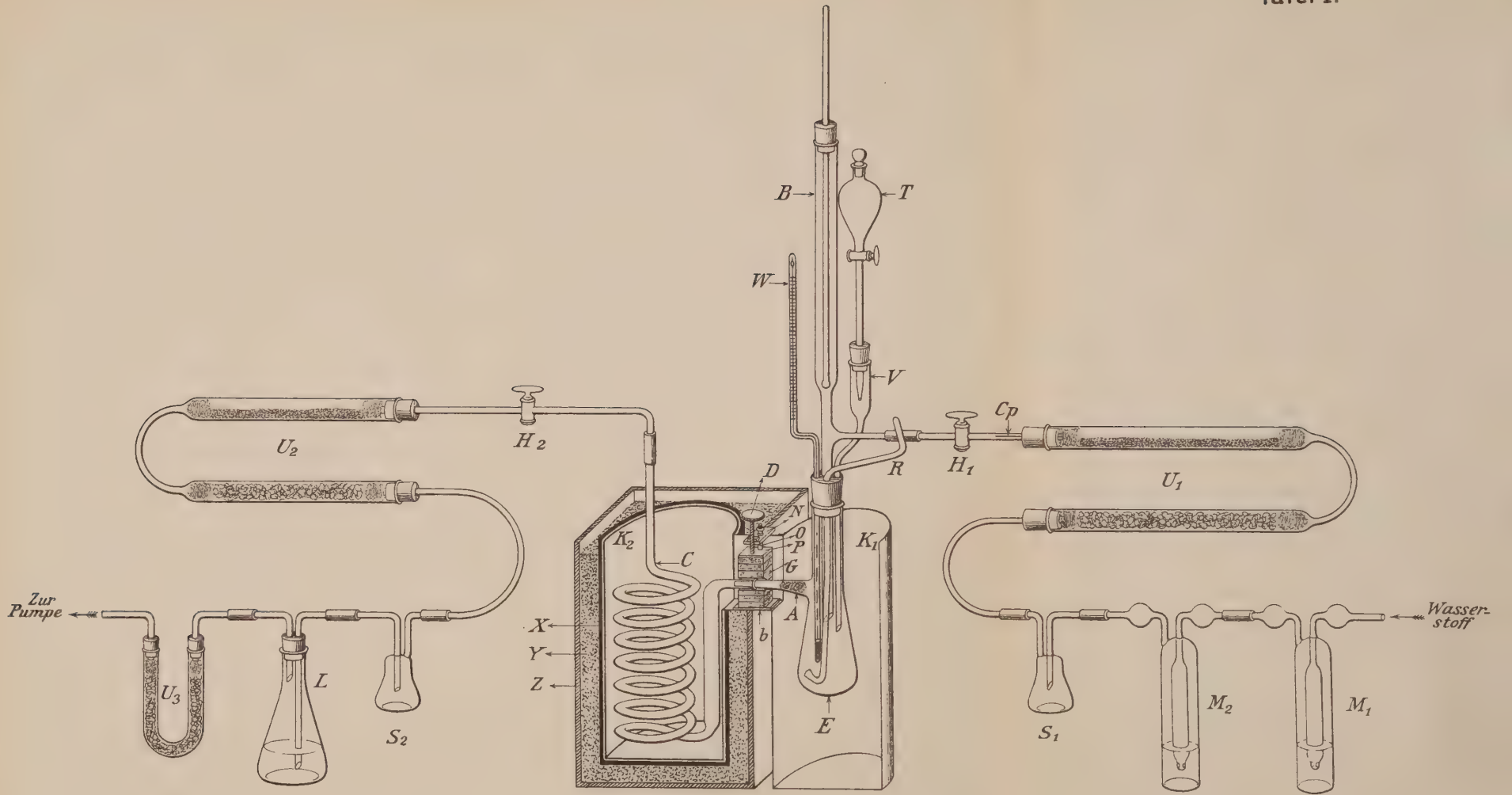
Ergebnisse.

Die Methode von Rosenheim und Levy zur Darstellung von Rhodanwasserstoff wurde mit dem Originalapparate und mit einem neuen Apparate nachgeprüft. Die von den Autoren erwähnten guten Resultate konnten in beiden Fällen nicht erhalten werden.

Als ein prinzipieller Nachteil der Methode Rosenheim und Levy wurde die Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure erkannt.

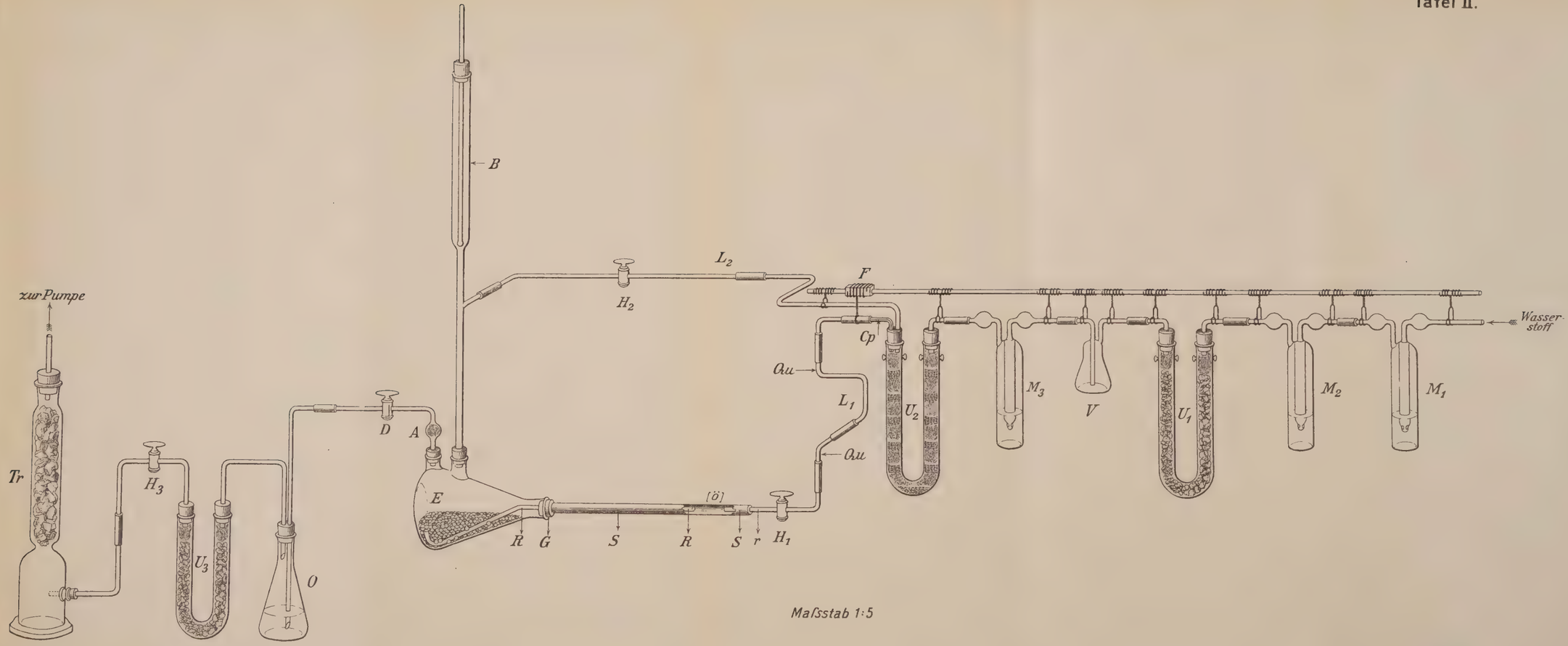
Es wurde eine neue Methode zur Darstellung von reinem wasserfreiem Rhodanwasserstoff aus Kaliumbisulfat und Rhodaniden ausgearbeitet. Dabei wurden die wichtigsten Eigenschaften von Rhodanwasserstoff festgestellt.

Diese Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des mineralogischen Institutes der Universität München ausgeführt. Dem Leiter dieses Institutes, Herrn Professor Dr. **P. Ritter v. Groth** bin ich zu grossem Danke verpflichtet, da er mir für meine Untersuchungen in liberalster Weise die Mittel des Institutes zur Verfügung stellte. Auch sage ich ihm für das meinen Studien jederzeit entgegengebrachte Interesse meinen herzlichsten Dank.



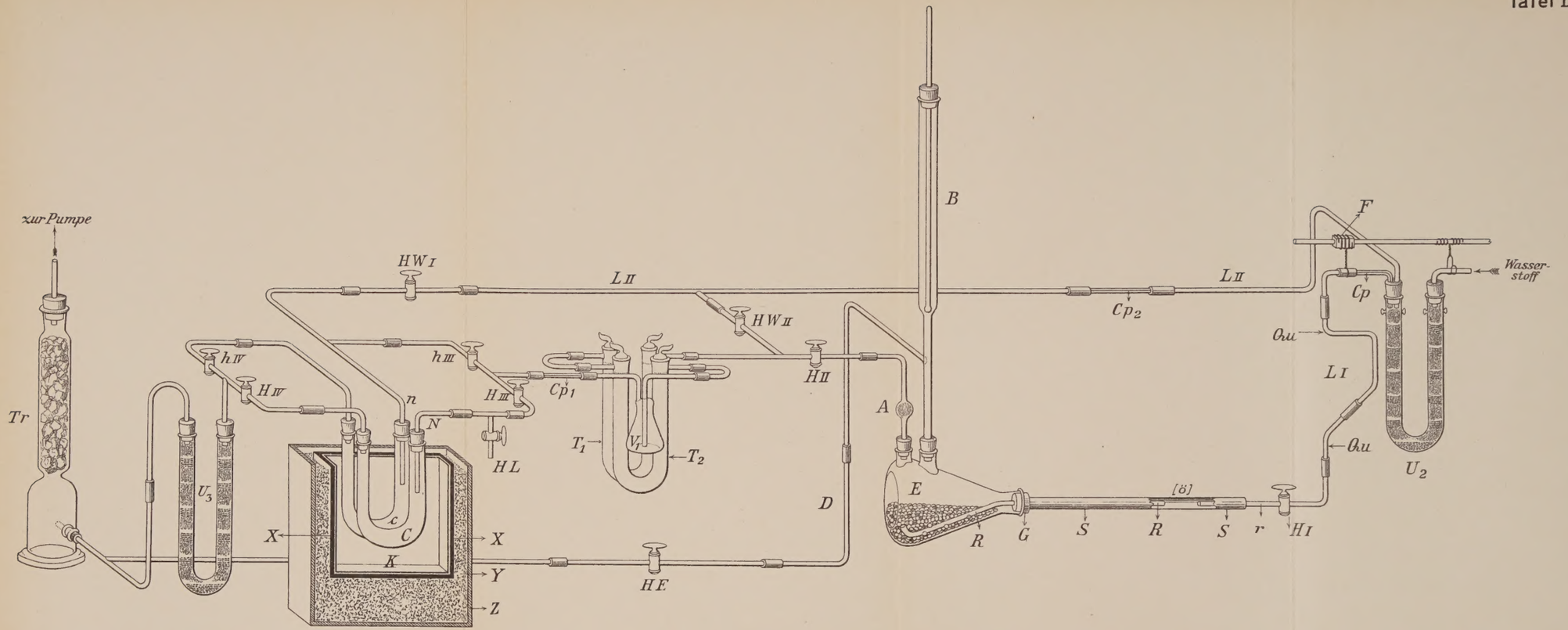
Maßstab 1:5

Lith. Hubert & Co., München.



Maßstab 1:5

Lith. Anst. Kühler, München.



Maſsstab 1:5

Lith. Hubert Köhler, München.